



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL – PPGEI  
MESTRADO PROFISSIONAL



**NAYARA MATOS LIMA GESTER**

**Remoção de Ni<sup>2+</sup> de Soluções Aquosas Utilizando o Talo do Cacho do  
Açaí (*Euterpe oleracea*) como Biossorvente**

MARABÁ – PA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
INDUSTRIAL



**NAYARA MATOS LIMA GESTER**

**Remoção de Ni<sup>2+</sup> de Soluções Aquosas Utilizando o Talo do Cacho do  
Açaí (*Euterpe oleracea*) como Biossorvente**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Área de Concentração: Materiais e Metalurgia

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joana Luíza Pires Siqueira

MARABÁ – PA

2021

## Ficha Catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

G393r Gester, Nayara Matos Lima Gester.  
Remoção de Ni<sup>2+</sup> de Soluções Aquosas Utilizando o Talo do  
Cacho do Açaí (*Euterpe oleracea*) como Biossorvente / Nayara  
Matos Lima Gester Gester. — 2021.  
91 f.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dra. Joana Luíza Pires Siqueira Siqueira  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Industrial, Belém, 2021.

1. Metais pesados, Tratamento de efluentes, Biossorção de  
Ni (II), Isotermas de adsorção.. I. Título.

CDD 541.335

---

## DEDICATÓRIA

Às minhas filhas, Stella e Lisandra Matos L. Gester, as quais nasceram no decorrer do mesmo e me deram um motivo a mais para ser forte e continuar. Por elas, parte da minha vida, meus amores, por um futuro melhor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela força que me deu para continuar lutando e não desistir, mesmo diante de tantas dificuldades e obstáculos que surgiram na minha vida no decorrer deste trabalho.

Sou grata à minha mãe, Léa Matos, que muito me ajudou principalmente quando minhas filhas nasceram, e precisei continuar indo para o laboratório enquanto ela cuidava das pequenas. Sou muito feliz e grata por ter me dado suporte mãe. A senhora me ajudou a vencer mais essa etapa.

A minha família, meus avós, Antônio e Juarezita Matos, aos meus pais, Jesuíno Cabral e Léa Matos e a minha irmã Naianny Matos pelo apoio sempre.

A minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup>. Joana Pires, pela paciência e por acreditar em mim e na realização deste projeto.

Ao professor Dr. Jorge Diniz (UEMASUL) por viabilizar a conclusão deste trabalho contribuindo com o experimento que faltava.

E aos que me ajudaram direta ou indiretamente, técnicos, professores e alunos, para a realização deste projeto. Meu muito obrigado a todos.

*“O temor do Senhor é o princípio da ciência; os loucos desprezam a sabedoria e a instrução”.*

*(Provérbios 1:7)*

## RESUMO

Este trabalho utilizou como bioissorvente o talo do cacho do açai (*Euterpe oleracea*) – TCA – *in natura* para fitorremediação do metal pesado  $\text{Ni}^{2+}$  de soluções sintéticas. A caracterização do material foi feita utilizando-se técnicas de Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O resultado da análise do infravermelho revelou a presença de grupos principais funcionais hidroxílicos e carboxílicos fundamentais no processo de bioissorção. A análise do MEV mostrou um material com estrutura rugosa e porosa com visível variedade de tamanhos de poros e o EDS detectou semi-quantitativamente a presença de elementos como C, O e Ca, característicos de materiais lignocelulósicos, além da presença do  $\text{Ni}^{2+}$  após o processo de adsorção. O comportamento da adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em solução aquosa pelo talo do cacho do açai (TCA) foi feito em batelada e investigou influências como a da concentração, dosagem, granulometria, tempo de contato e pH. Em concentração de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH entre 6 e 7 o TCA apresentou eficiência de remoção acima de 80%. Modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram aplicados para descrever as isotermas de equilíbrio usando análise de regressão linear. O mecanismo cinético de adsorção foi melhor representado pela cinética de pseudo-segunda ordem. A adsorção em monocamada segundo o modelo de Langmuir descreveu melhor o processo de bioissorção no TCA com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) próximo de 1 e capacidade máxima de adsorção de  $8,62 \text{ mg.g}^{-1}$ . A cinética do processo apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando quimissorção, com  $R^2$  próximo de 1, capacidade de adsorção ( $q_e$ ) =  $6,60 \text{ mg.g}^{-1}$  e constante de taxa de adsorção ( $K_2$ ) =  $0,082 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . O TCA *in natura* apresentou resultados satisfatórios para o tratamento de águas residuais, fato este que reforça sua proposta ambiental.

**Palavras-chave:** Metais pesados; Tratamento de efluentes; Bioissorção de  $\text{Ni}^{2+}$ ; Isotermas de adsorção.

## ABSTRACT

This work used as biosorbent the stem of the açai bunch (*Euterpe oleracea*) – TCA – in natura for phytoremediation of the heavy metal  $\text{Ni}^{2+}$  from synthetic solutions. The material was characterized using Fourier Transform (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) techniques. The result of the infrared analysis revealed the presence of hydroxylic and carboxylic functional main groups fundamental in the biosorption process. The SEM analysis showed a material with a rough and porous structure with a visible variety of pore sizes and the EDS semi-quantitatively detected the presence of elements such as C, O and Ca, characteristic of lignocellulosic materials, in addition to the presence of  $\text{Ni}^{2+}$  after the process of adsorption. The adsorption behavior of  $\text{Ni}^{2+}$  ion in aqueous solution by the açai bunch stem (ACT) was carried out in batch and investigated influences such as concentration, dosage, granulometry, contact time and pH. At a concentration of  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  and pH between 6 and 7 TCA showed removal efficiency above 80%. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were applied to describe the equilibrium isotherms using linear regression analysis. The adsorption kinetic mechanism was better represented by the pseudo-second order kinetics. Monolayer adsorption according to the Langmuir model better described the biosorption process in TCA with a correlation coefficient ( $R^2$ ) close to 1 and a maximum adsorption capacity of  $8.62 \text{ mg.g}^{-1}$ . The process kinetics showed a better fit to the pseudo-second order model, indicating chemisorption, with  $R^2$  close to 1, adsorption capacity ( $q_e$ ) =  $6.60 \text{ mg.g}^{-1}$  and adsorption rate constant ( $K^2$ ) =  $0.082 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . The TCA in natura presented satisfactory results for the treatment of wastewater, a fact that reinforces its environmental proposal.

**Keywords:** Heavy metals; Wastewater treatment;  $\text{Ni}^{2+}$  biosorption; Adsorption isotherms.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fruto do açazeiro: açai (estrutura arroxeadada).....	23
<b>Figura 2.</b> Talo do cacho do açai.....	24
<b>Figura 3. (a)</b> – Processo de limpeza do TCA com água destilada e <b>(b)</b> material após seco e triturado no moinho de facas .....	32
<b>Figura 4.</b> Armazenamento e identificação das amostras trituradas do TCA <i>in natura</i> .....	32
<b>Figura 5.</b> FTIR do talo do cacho do açai <i>in natura</i> .....	37
<b>Figura 6.</b> Micrografias do TCA <i>in natura</i> mostrada com um aumento de: 400x em A (com efeito de zoom da imagem original para melhor visualização); 500x em B e pós-adsorção em D, com aumento de 100x e 500x em E.....	39
<b>Figura 7.</b> Espectros de EDS (A-B) da amostra TCA pós-adsorção.....	41
<b>Figura 8.</b> Curva de calibração obtida por FAAS das soluções padrão de Ni <sup>2+</sup> para a análise de solução aquosa.....	43
<b>Figura 9.</b> Porcentagem de remoção do Ni <sup>2+</sup> em diferentes concentrações iniciais .....	44
<b>Figura 10.</b> Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (28 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon Ni <sup>2+</sup> em solução de 25 mg. L <sup>-1</sup> , pH natural de 5,2 e temperatura de 25°C: (a) Taxa de remoção versus dosagem e (b) Capacidade de adsorção versus dosagem .....	45
<b>Figura 11.</b> Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (48 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon Ni <sup>2+</sup> em solução de 25 mg. L <sup>-1</sup> , pH natural de 5,2 e temperatura de 25°C: (c) Taxa de remoção versus dosagem e (d) Capacidade de adsorção versus dosagem .....	46
<b>Figura 12.</b> Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (65 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon Ni <sup>2+</sup> em solução de 25 mg. L <sup>-1</sup> , pH natural de 5,2 e temperatura de 25°C: (e) Taxa de remoção versus dosagem e (f) Capacidade de adsorção versus dosagem .....	47
<b>Figura 13.</b> Adsorção do Ni <sup>2+</sup> em função do tempo de contato: (a) taxa de remoção e (b) capacidade de adsorção (q). Em concentração de 25 mg.L <sup>-1</sup> , T = 25° C, pH = 5,2, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm .....	50
<b>Figura 14.</b> Curva de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do Ni <sup>2+</sup> pelo TCA. Em concentração de 25 mg.L <sup>-1</sup> , T = 25° C, pH = 5,2, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm .....	51
<b>Figura 15.</b> Influência do pH do meio na adsorção dos íons Ni <sup>2+</sup> em solução aquosa de 25 mg.L <sup>-1</sup> , 25 °C, 0,25 g de biossorvente, tempo de agitação de 120 min e rotação de 170 rpm. Em que (a): taxa de remoção e (b): capacidade de adsorção do TCA em função do pH .....	53

**Figura 16.** Isoterma de Langmuir para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 120$  min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm .....55

**Figura 17.** Isoterma de Freundlich para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 120$  min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm .....56

**Figura 18.** Isoterma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 120$  min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm .....56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Diferenças entre os processos de separação por membranas .....	11
<b>Tabela 2.</b> Materiais biológicos para a remoção de metais pesados tóxicos.....	22
<b>Tabela 3.</b> Principais frequências de alongamento observadas no biossorvente TCA antes do processo de sorção.....	38
<b>Tabela 4.</b> Análise química semi-quantitativa da fibra do TCA pós-adsorção – referente ao espectro 1, Figura 7 (A) .....	41
<b>Tabela 5.</b> Análise química semi-quantitativa da fibra do TCA pós-adsorção – referente ao espectro 2, Figura 7 (B) .....	42
<b>Tabela 6.</b> Concentrações iniciais e concentrações finais da solução metálica de Ni <sup>2+</sup> após cada tempo de adsorção.....	44
<b>Tabela 7.</b> Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa (Ni <sup>2+</sup> ) em função da dosagem de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 10 .....	45
<b>Tabela 8.</b> Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa (Ni <sup>2+</sup> ) em função da dosagem de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 11 .....	46
<b>Tabela 9.</b> Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa (Ni <sup>2+</sup> ) em função da quantidade de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 12 .....	47
<b>Tabela 10.</b> . Parâmetros cinéticos para biossorção do Ni <sup>2+</sup> em TCA, a 25° C .....	52
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros calculados por modelos lineares de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich .....	57
<b>Tabela 12.</b> Valores de K <sub>F</sub> relativos à capacidade de adsorção .....	58
<b>Tabela 13.</b> Comparação das capacidades máximas de adsorção do TCA com diferentes biossorbentes de baixo custo para remoção do Ni <sup>2+</sup> .....	58

## ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

**TCA:** Talo do cacho do açaí

**FTIR:** do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia de Absorção de Radiação na Região do Infravermelho

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**EDS:** Espectroscopia de Energia Dispersiva

**FAAS:** do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry – Espectroscopia de absorção atômica por chama

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**EPA:** do inglês Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental

**OMS:** Organização Mundial da Saúde

**pH:** potencial hidrogeniônico

**Ni:** níquel

**Ni<sup>2+</sup>:** níquel em solução (cátion)

**C<sub>0</sub>:** concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>e</sub>:** concentração do adsorvato em equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>)

**q<sub>e</sub>:** concentração de equilíbrio no biossorvente (mg.L<sup>-1</sup>)

**q:** quantidade de massa de soluto adsorvido (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>máx</sub>:** capacidade máxima de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)

**K<sub>L</sub>:** constante de Langmuir (mg.L<sup>-1</sup>)

**R<sub>L</sub>:** fator de separação ou parâmetro de equilíbrio adimensional

**K<sub>F</sub>:** constante de Freundlich relativa a capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)

**n:** constante de Freundlich relativa a intensidade de adsorção (adimensional)

**m:** massa do biossorvente (g)

**t:** tempo (min)

**V:** volume (L)

**K<sub>2</sub>:** constante de taxa de pseudo-segunda ordem (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

**q<sub>t</sub>:** capacidade de adsorção no momento t (mg.g<sup>-1</sup>)

**E:** energia média de biossorção (KJ.mol<sup>-1</sup>)

**β:** constante relacionada à energia de adsorção (mol<sup>2</sup>.J<sup>-2</sup>)

**ε:** potencial de Polanyi (J.mol<sup>-1</sup>)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	4
1.1.1	<b>Objetivos Específicos</b>	4
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>5</b>
2.1	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS	5
2.1.1	<b>Metais Pesados</b>	5
2.1.1.1	<i>Níquel</i>	7
2.2	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO	9
2.2.1	<b>Precipitação</b>	10
2.2.2	<b>Troca Iônica</b>	10
2.2.3	<b>Processos de Separação por Membrana</b>	10
2.2.4	<b>Coagulação/ Floculação</b>	11
2.2.5	<b>Processos Oxidativos</b>	12
2.2.6	<b>Tratamentos Eletroquímicos</b>	13
2.2.7	<b>Tratamentos Biológicos</b>	13
2.2.8	<b>Adsorção em Carvão Ativado</b>	14
2.3	ADSORÇÃO/ BIOSSORÇÃO	15
2.3.1	<b>Biossorventes</b>	19
2.3.1.1	<i>Biossorvente: talo do cacho do açaí</i>	23
2.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
2.4.1	<b>Isoterma de Langmuir</b>	26
2.4.2	<b>Isoterma de Freundlich</b>	26
2.4.3	<b>Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)</b>	27
2.5	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	28
2.5.1	<b>Pseudo-primeira ordem</b>	28
2.5.2	<b>Pseudo-segunda ordem</b>	29
2.5.3	<b>Modelo cinético de Elovich</b>	29
2.5.4	<b>Modelo cinético de difusão intrapartícula</b>	30
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	31
3.1.1	<b>Biomassa</b>	31
3.1.2	<b>Reagentes</b>	31
3.1.3	<b>Vidrarias e Utensílios</b>	31

3.1.4 Equipamentos .....	31
3.2 MÉTODOS .....	31
3.2.1 Coleta e Preparo das Amostras .....	31
3.2.2 Caracterização do Biossorvente .....	33
3.2.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	33
3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) .....	33
3.2.3 Ensaio de Adsorção .....	34
3.2.3.1 Estudo da Concentração de Metal .....	34
3.2.3.2 Curva de Calibração .....	34
3.2.3.3 Estudo da Dosagem e Granulometria do Biossorvente .....	35
3.2.3.4 Estudo Cinético .....	35
3.2.3.5 Estudo de pH .....	35
3.2.3.6 Estudo do Equilíbrio de Adsorção .....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO: GRUPOS FUNCIONAIS E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO BIOMATERIAL .....	37
4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....	37
4.1.2 Morfologia da Superfície e Composição Química .....	38
4.2 QUANTIFICAÇÃO DO METAL .....	43
4.2.1 Curva de Calibração .....	43
4.2.2 Estudo da Concentração de Metal .....	44
4.2.3 Estudo da Dosagem e Granulometria do Biossorvente .....	45
4.2.4 Estudo Cinético .....	49
4.2.5 Estudo de pH .....	53
4.2.6 Equilíbrio de Adsorção .....	55
5 CONCLUSÕES .....	61
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS COM TCA .....	61
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos devido ao descarte indiscriminado de metais pesados tem causado preocupação mundial nas últimas décadas<sup>1</sup>. Como resultado da rápida industrialização, a liberação contínua de quantidades significativas de metais no solo e na água tornou-se uma das principais preocupações globais<sup>2</sup>, pois esses poluentes metálicos se acumulam no meio ambiente devido à sua natureza não biodegradável. Isso é uma grande preocupação devido à sua extrema toxicidade para a vida humana, animal, aquática e o equilíbrio ambiental como um todo<sup>1,3</sup>.

Nesse sentido, apesar de vários metais pesados serem essenciais (como Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Fe, etc.) na nutrição de seres humanos, animais e plantas, apenas pequenas quantidades são necessárias e exceder essas quantidades pode ser tóxico<sup>1, 4</sup>. Portanto, somente os limites permitidos para esses tóxicos metálicos definidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) são estritamente permitidos na água potável<sup>3</sup>. No Brasil esses padrões de qualidade são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e devem estar alinhados as recomendações da OMS.

Os metais pesados comuns incluem Ag (prata), As (arsênio), Be (berílio), Cd (cádmio), Cr (cromo), Cu (cobre), Hg (mercúrio), Pb (chumbo), Sb (antimônio), Se (selênio), Ti (titânio), Zn (zinco) e Ni (níquel)<sup>4</sup>. O níquel divalente ( $Ni^{2+}$ ), objeto de estudo deste trabalho, tem efeitos graves para a saúde, incluindo dermatite de contato, doenças cardiovasculares e renais<sup>2, 5</sup>. Esses metais pesados são descartados na água por fontes pontuais antropogênicas que incluem atividades industriais, agrícolas e combustão de combustíveis fósseis como os principais poluidores, dentre outros, e minimamente como consequência de fontes pontuais naturais, como atividade vulcânica e erosão das rochas<sup>4</sup>. Essas indústrias incluem atividades relacionadas à produção de petróleo, tintas, têxteis, papel e celulose, alimentos e bebidas, curtumes de plástico, entre outros. Os poluentes presentes nesses efluentes industriais, além dos metais pesados, incluem corantes e produtos farmacêuticos. Esses poluentes podem ser tóxicos para a flora e fauna do ecossistema, carcinogênicos e possuem outras propriedades perigosas<sup>5</sup>.

Atualmente, quase 11% da população mundial não tem acesso à água potável. Segundo a organização mundial de saúde (OMS), a escassez de água pode afetar até 4 bilhões de pessoas até 2050. A água compreende 70% da superfície terrestre, 97% da

água é salgada e os 3% restantes está confinada no subsolo, nas geleiras e nas calotas polares. Menos de 1% da água do mundo está disponível para os seres vivos. Devido ao enorme aumento da população no setor doméstico, industrial e agrícola, que consome 8, 22 e 72% de água doce, respectivamente, isso resultou na geração de uma grande quantidade de águas residuais que contém um grande número de contaminantes<sup>6</sup>.

Diante da drástica redução da disponibilidade dos recursos hídricos devido à contaminação, uma crescente conscientização ambiental tem exposto a necessidade de utilização de técnicas de despoluição mais sensíveis e eficientes. Uma ampla gama de processos de separação foi empregada para remoção de metais pesados de solução aquosa, incluindo precipitação química, processos eletroquímicos, adsorção, troca iônica, nanofiltração e membranas de osmose reversa. No entanto, a maioria dessas técnicas podem não ser eficazes o suficiente para soluções muito diluídas, requerem altos custos de investimento e / ou operação, alto consumo de reagente e geram lodo perigoso<sup>7</sup>.

A adsorção é um processo bem conhecido de remoção de metais pesados, visto como método de custo flexível, eficaz e razoável. Além disso, alguns processos de adsorção são reversíveis e o adsorvente pode ser reutilizado após o uso de diferentes técnicas de dessorção<sup>8</sup>. Vários materiais com grande capacidade de adsorção para remover qualquer contaminante na água, incluindo metais pesados é da classe de materiais de carbono, como carvão ativado, nanotubos de carbono e óxido de grafeno. O carvão ativado possui uma ampla área de superfície, enquanto os nanotubos de carbono e o óxido de grafeno se tornaram materiais muito estudados em aplicações ambientais, incluindo a purificação de água devido à presença de grupos funcionais predominantes como a carboxila e a hidroxila que formam a estrutura grafítica. Portanto, são muito eficazes como materiais adsorventes, porque possuem forte interação com cátions através do mecanismo eletrostático<sup>8, 9</sup>. Porém, seu custo tende a ser uma fração significativa do custo total do processo. Dessa forma, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para se encontrar adsorventes alternativos de baixo custo<sup>10</sup>.

Assim, a atenção de várias pesquisas tem sido focada em tecnologias alternativas, empregando produtos naturais de baixo custo ou biomateriais derivados de operações agrícolas e industriais, como biossorventes. A remoção de metais pesados por materiais biossorventes orgânicos apresenta muitas vantagens, como baixo custo, alta

eficiência, uso mínimo de produtos químicos, baixo processamento, baixa tecnologia energética e alta recuperação de metais<sup>11</sup>.

Os produtos agrícolas mais comumente usados como biossorventes são cascas de banana<sup>12, 13</sup>, semente de moringa, borra de café<sup>13</sup>, algas<sup>7, 11</sup>, cascas de coco<sup>14</sup>, cascas de arroz<sup>15</sup>, cascas de laranja<sup>16, 17</sup>, cascas de amendoim<sup>18</sup>, cascas de crustáceos<sup>4, 19</sup>, pó de folhas como Aloe vera<sup>2</sup>, Neem<sup>20</sup>, entre outros e microorganismos como fungos<sup>21</sup> e bactérias<sup>22, 23</sup>.

Assim, seguindo essa tendência do uso de materiais agrícolas/ vegetais, o presente estudo traz a proposta de utilização do talo do cacho do açaí como biossorvente de metais pesados, que é uma palmeira comum na região norte do País e um material com referências escassas na literatura. Desta forma, a fim de fomentar o estudo dessa biomassa e contribuir com a pesquisa possibilitando o uso de mais um tipo de biossorvente, dentre os diversos encontrados na literatura se propõe a utilização do talo do cacho do açaí para a remoção do contaminante Ni<sup>2+</sup>.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  de soluções aquosas e seus efeitos sobre a superfície do talo do cacho do açaí.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar o material adsorvente por espectroscopia na região do infravermelho;
- Verificar a estrutura superficial do biossorvente através da técnica de MEV e realizar a análise elementar através da técnica EDS;
- Estudar o efeito das dosagens e granulometria do biossorvente no processo de adsorção;
- Realizar um estudo cinético do processo de adsorção, variando o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente;
- Estudar o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do cátion metálico  $\text{Ni}^{2+}$  no biossorvente;
- Quantificar o biossorvente através de isotermas de adsorção determinando o melhor modelo de equilíbrio de adsorção (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich);
- Analisar o melhor modelo para descrição do comportamento real de adsorção no aspecto cinético (pseudo-primeira ordem e/ou pseudo-segunda ordem e/ou Elovich e/ou Difusão Intrapartícula);
- Contabilizar as concentrações das soluções metálicas iônicas com a utilização da técnica de absorção atômica com atomização por chama (FAAS).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

#### 2.1.1 Metais Pesados

Metais pesados são um termo geral que se aplica ao grupo de metais e metalóides<sup>24</sup> que geralmente se situam entre os pesos atômicos 63,5 e 200,6, e cuja densidade específica do metal pesado é  $> 5,0 \text{ g/cm}^3$ <sup>1, 4</sup>. Metais pesados são classificados em três tipos: tóxicos, preciosos e radionuclídeos. As propriedades específicas, que derivam principalmente de suas estruturas eletrônicas, tais como pontos de fusão e ebulição, densidade e os estados de oxidação alternativos, determinam os efeitos benéficos ou de toxicidade para os sistemas vivos além da faixa de concentração do metal pesado<sup>25</sup>. São exemplos de metais pesados: cobre, cádmio, zinco, cromo, arsênio, boro, cobalto, titânio, estrôncio, estanho, vanádio, níquel, molibdênio, mercúrio e o chumbo<sup>24</sup>.

Nos últimos anos, as atividades industriais e urbanas aumentaram em todos os países em desenvolvimento, o que posteriormente contribuiu para o aumento da poluição por metais pesados. Segundo as Nações Unidas, cerca de 80% de todas as águas residuais industriais e municipais dos países em desenvolvimento são descartadas no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio<sup>26</sup>.

A descarga de metais pesados no meio ambiente está altamente relacionada às atividades humanas<sup>27</sup>. A grande parte das contaminações por metais pesados é proveniente de águas residuais industriais, que incluem mineração, produtos farmacêuticos, galvanoplastia, borracha e plástico, acabamento de metal, curtumes, produtos químicos orgânicos, pesticidas, produtos de madeira e itens de madeira e assim por diante. Os metais pesados são transportados pela água do escoamento industrial e contaminam as fontes de água devido a essas atividades industriais. Todos os seres vivos, incluindo plantas, animais e microorganismos, dependem da água para sobrevivência<sup>24</sup>. A água serve como veículo para a dissolução e transporte de metais. Enquanto isso, a atmosfera também pode transportar metais pesados como material particulado, que podem ser depositados a grandes distâncias de sua fonte inicial<sup>28</sup>.

Embora os seres humanos, juntamente com todos os organismos vivos, precisem de quantidades variáveis de metais pesados, como ferro, zinco, cobre e cromo, para um crescimento e desenvolvimento adequados, esses metais podem ser tóxicos quando consumidos em concentrações elevadas<sup>26</sup>. Metais pesados não essenciais (como mercúrio e cádmio) em concentrações muito baixas e metais essenciais (como ferro, cobre, zinco e níquel) em altas concentrações são poluentes tóxicos e persistentes que não são biodegradáveis e devido a altas propriedades de acumulação nos organismos aquáticos, podem danificar vários níveis da cadeia alimentar<sup>29</sup>. Alguns exemplos de impactos de metais pesados na saúde humana são danos no cérebro e nos rins, deterioração do fígado, dentes e ossos devido ao chumbo (segundo dados da OMS em 2016). O mercúrio pode danificar uma criança no útero, comprometendo o desenvolvimento da pele, rins, olhos, pulmões e o sistema digestivo e imunológico (de acordo com a OMS em 2017). O arsênio pode causar câncer, além de danificar os sistemas cardiovascular, nervoso, renal, respiratório e endócrino<sup>4</sup>.

Devido aos efeitos potencialmente tóxicos dos metais pesados, tem sido uma preocupação das nações criar leis ambientais que possam restringir o seu lançamento no meio ambiente<sup>30</sup>. No Brasil, essas restrições são feitas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio de sua resolução nº 430/11 em complemento a resolução nº 357/05, que dispõe sobre a classificação, diretrizes e enquadramento dos corpos d'água<sup>31</sup>. Essas limitações, juntamente com o desenvolvimento de regulamentos ambientais mais rigorosos para o teor de metais pesados nos efluentes, promovem o desenvolvimento de técnicas alternativas<sup>30</sup>.

Nos últimos anos, o foco da pesquisa vem se voltando para o desenvolvimento de sistemas ambientalmente amigáveis para a remoção de poluentes de efluentes. A tecnologia verde (usada de fontes vegetais) é um meio alternativo que é ecológico devido à sua biodegradabilidade e não toxicidade<sup>5</sup>. Diante deste contexto, surgiu em 1996 nos Estados Unidos o *green chemistry* (química verde) através da EPA (*Environmental Protection Agency*) que visa incentivar, em vários países, pesquisadores de Indústrias e Universidades a desenvolverem tecnologias empregando os princípios da química verde, ou seja, a inovação orientada para o sustentável, combinando motivação e desempenho, produzindo benefícios ambientais. Problemática que surgiu da necessidade de auxiliar no combate à poluição gerada por Indústrias<sup>32</sup>.

Em relação à problemática regional, o estado do Pará é uma região marcada, principalmente, por atividades econômicas de mineração e pecuária<sup>33</sup>. Considerando o contexto inicial, na década de 50 começou a funcionar a mina de ouro de Serra Pelada, uma das maiores minas de ouro a céu aberto do mundo, localizada na Província Mineral de Carajás, sudeste da região do cráton Amazônico<sup>34</sup>. Serra Pelada é naturalmente rica em elementos potencialmente tóxicos (EPT): Ni, Cr, Cu, Ba, Pb, Zn, Hg, Fe, Al, Cd, As, Si, Ti, Mn e Mo<sup>34, 35</sup>. Isso porque a exploração que geralmente é rudimentar, gera resíduos ricos em PTEs<sup>34</sup>, que ficam expostos ao intenso intemperismo e lixiviação observados em solos tropicais úmidos, como são predominantemente os solos paraenses<sup>35</sup>. Essas condições e baixos valores de pH favorecem a solubilização desses PTEs que podem sofrer dispersão para áreas distantes, levando à poluição mesmo muito tempo após a exploração<sup>34, 35</sup>. Esses poluentes podem atingir águas superficiais e subterrâneas, culturas alimentares e ameaçar a segurança alimentar, além de produzir efeitos negativos nos ecossistemas e na saúde<sup>33, 35</sup>.

Especificamente em relação ao metal pesado níquel, objeto do presente estudo, uma das grandes áreas de influência antrópica desse metal no estado do Pará é a mina de níquel de Onça Puma explorada atualmente pela Companhia Vale do Rio Doce. O empreendimento abrange as cidades de Ourilândia do Norte, Tucumã e Parauapebas e tem a capacidade de produção anual de 220 mil toneladas de ferro-níquel, que contêm 53 mil toneladas de níquel. O empreendimento contou com investimento total de US\$ 284 bilhões e consolidou a posição da empresa como segunda maior produtora mundial de níquel<sup>36</sup>. A região na qual o projeto Onça Puma está inserido abrange duas importantes bacias hidrográficas da região hidrográfica do centro-sul do estado do Pará, que são as bacias dos rios Xingu, Araguaia e Tocantins, onde a bacia do rio Itacaiúnas está inserida<sup>33</sup>. No entanto, a extração de minério tem poluído o rio Cateté que corta a reserva indígena do povo Xikrin. O CONAMA encontrou altos índices de ferro, cromo, cobre e níquel nas águas do rio Cateté por causa da exploração. Indígenas Xikrin e Kayapó denunciaram a empresa por causa da contaminação que, inclusive, já teria causado casos de má formação fetal em aldeias Xikrin<sup>37</sup>.

Por isso a importância de pesquisas como essa, baseada na química verde, que utilizam materiais renováveis e biodegradáveis como biossorventes, que visem a tratar ou pelo menos mitigar os efeitos dos metais pesados no ambiente.

#### *2.1.1.1 Níquel*

O níquel (II) é o 24º elemento mais abundante e possui uma cor branco-prateada, de natureza dura e dúctil, com número atômico e número de massa iguais a 28 e 58,71 respectivamente<sup>6</sup>. O níquel tem vários estados de oxidação, ou seja, -1 a +4, mas o +2 é o mais comum e a cor verde das soluções dos sais de níquel em água deve-se à presença de íons  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - hexaaquoníquel II<sup>6, 38</sup>. Usado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga com cobre para produzir os cuproníqueis, as ligas usadas em moedas (cujas composição é de cerca de 25% de níquel e 75% de cobre)<sup>38</sup>. O níquel também é usado nas baterias de níquel-cádmio e como catalisador, especialmente na adição de hidrogênio a compostos orgânicos<sup>6, 38</sup>.

O níquel é encontrado principalmente em dois tipos de minérios: minério de laterita (óxido) e sulfureto. Os minérios de sulfureto são normalmente associados a minérios máficos e ultramáficos, que são inerentemente básicos e tendem a ser ricos em magnésio e são tipicamente mineralizados em um sulfureto maciço ou em uma forma disseminada nesses tipos de rochas. Dois minerais de níquel significativos nos minérios de sulfureto são a pentlandita  $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$  e a pirrotita níquelífera<sup>39</sup>. Sua forma elementar raramente ocorre em natureza. Muitos de seus sais, como acetato, nitrato, sulfato amoniacal e sulfato, são altamente solúveis em água e podem afetar águas superficiais e subterrâneas. O níquel se combina com cianeto e forma um complexo relativamente estável, que pode estar presente em águas moderadamente alcalinas em concentrações maiores que 100 mg/L, sem afetar a vida marinha. Porém, em águas ácidas, esse complexo se rompe e libera ácido cianídrico<sup>10</sup>.

Os compostos de níquel são descartados por diferentes indústrias, tais como, eletroformação, galvanoplastia, ligas, indústrias aeroespaciais, borracha, plásticos, baterias e mineração. O Ni (II) também está presente no ambiente e suas espécies também dependem da fonte de contaminação. Diferentes fontes industriais e antropogênicas são dispostas na forma de silicatos, óxidos, sulfuretos e algumas formas solúveis. Os sedimentos e a lixiviação de rochas também descartam significativa quantidade de níquel na água, presentes na forma suspensa dissolvida e não dissolvida. A forma divalente de Ni (II) é alta no ambiente aquático. O composto de níquel depende do pH e dos locais de ligação inorgânicos ou orgânicos<sup>6</sup>.

O níquel é um micronutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento de plantas como parte de várias funções biológicas. No entanto, a exposição a ambientes contaminados com níquel tem o potencial de produzir uma variedade de efeitos

patológicos em seres humanos<sup>7</sup>. Ele é uma das fontes mais comuns de envenenamento por metais pesados e tem efeitos cancerígenos, teratogênicos e mutagênicos. A exposição prolongada ao níquel pode causar câncer e fibrose pulmonar, além de dermatite (eczema). Por isso, ele deve ser removido das águas residuais industriais antes que estas sejam descartadas<sup>2</sup>; para que venham a atender as normas e padrões ambientais estabelecidos na legislação. Segundo a resolução 430-11 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o teor máximo de níquel na água de rio classe 1 e 2 – aquelas destinadas ao consumo humano entre outras atividades secundárias de contato – deve ser de 2 ppm<sup>31</sup>.

## 2.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO

Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades industriais no planeta. A poluição por metais pesados também é uma preocupação, porque muitas das técnicas de tratamento de água potável usadas mundialmente, incluindo cloração, fervura e desinfecção solar, são ineficazes na remoção de metais pesados<sup>26</sup>.

Efluente industrial é todo o despejo líquido gerado nas diversas etapas de um processo produtivo, isto é, toda a água que é utilizada em uma indústria e, posteriormente, descartada<sup>40</sup>.

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados nos corpos de água, direta ou indiretamente, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências da Legislação Federal do Brasil<sup>31</sup>.

Diante das normas de proteção ambiental vigentes e da consciência de se preservar o meio ambiente, surge a necessidade do uso de metodologias de tratamento de efluentes. As tecnologias usadas no tratamento de efluentes industriais incluem tratamento com precipitação química, troca iônica, processos de separação por membrana (microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise), coagulação-floculação, flotação, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e processos avançados de oxidação (oxidação por ultrassom, oxidação por ar úmido, oxidação fotocatalítica, oxidação eletroquímica, ozonização, oxidação supercrítica da água) e tratamentos

eletroquímicos<sup>5, 7</sup>. Outros incluem tratamento biológico e adsorção<sup>5</sup>. Cada um com seus méritos e deméritos, alguns dos quais serão aqui discutidos.

### **2.2.1 Precipitação**

A precipitação é o método mais amplamente usado para a recuperação de metais pesados e os principais agentes químicos da precipitação são sais metálicos de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou alumínio (alúmen,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ou aluminato de sódio,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ). Os sais de cloreto e sulfato de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  também são utilizados como precipitantes<sup>41</sup>. O método é simples, barato e até certo ponto eficaz. No entanto, o método de precipitação química irá gerar lodo de baixa densidade e induzir poluição secundária<sup>23</sup>, além de fatores como baixo pH da solução e presença de outros íons afetarem a eficiência do processo<sup>25</sup>, o que envolve um processo adicional para o tratamento posterior<sup>42</sup>. Some-se a isso, as limitações e dificuldades para limpar a poluição causada por metais pesados em grandes áreas<sup>23</sup>.

### **2.2.2 Troca Iônica**

A resina de troca iônica para tratamento de metais pesados tem alta eficiência de remoção, alta capacidade de tratamento de grande volume e cinética rápida<sup>23, 25</sup>. O processo de troca iônica faz uso do trocador de íons na forma sólida, que troca os ânions ou cátions com a solução de trabalho. No entanto, este é um método caro, não seletivo, ineficaz na solução de metal concentrado e altamente sensível ao pH da solução<sup>25</sup>, pois precisa ser usado em ambiente ácido, o que limita sua aplicação<sup>23</sup>.

### **2.2.3 Processos de Separação por Membrana**

A separação por membrana é um processo no qual uma membrana semipermeável é usada para reter espécies de baixo peso molecular e uma pressão é aplicada como força motriz para reverter a tendência natural do solvente de passar de uma solução mais diluída para outra mais concentrada. A membrana semipermeável é uma película fina construída por diferentes materiais e é montada para suportar uma alta pressão da membrana trans<sup>43</sup>. Diferentes tipos de membranas porosas e compósitos de película fina podem ser usadas para o tratamento de água e esgoto. Isso inclui processos de membrana acionada por baixa pressão (microfiltração, ultrafiltração, destilação), processos de membrana acionada por alta pressão (nanofiltração e osmose reversa), processo de membrana acionada por pressão osmótica (osmose direta) e outros

(eletrodialise, membrana líquida e etc.)<sup>44</sup>. A diferença está no diâmetro dos poros, que pode determinar o tipo de contaminantes que a membrana poderia remover efetivamente<sup>43, 44</sup>. A tabela 1 simplifica alguns desses processos:

**Tabela 1.** Diferenças entre os processos de separação por membranas.

Processo	Força Motriz	Dimensões das partículas	Moléculas (concentrado)
Microfiltração	< 2 bar	$10^{-5} - 10^{-6} \mu\text{m}$	Microorganismos
Ultrafiltração	1 – 10 bar	$10^{-7} \mu\text{m}$	Macromoléculas e vírus
Nanofiltração	5 – 35 bar	$10^{-8} \mu\text{m}$	Moléculas de médio PM
Osmose reversa	15 – 150 bar	$10^{-9} - 10^{-10} \mu\text{m}$	Moléculas de baixo PM e íon

Fonte: Adaptado de Galvão & Gomes<sup>45</sup>; Mierzwa<sup>46</sup>.

A eletrodialise é considerada um processo de membrana acionado eletricamente, envolvendo membranas de troca iônica, que não são apenas uma parte aplicada na eletroquímica, mas também pertencem ao campo das técnicas de separação. Comparado a outros tipos de tecnologias de membrana, utiliza uma corrente elétrica, em vez de pressão, para induzir os íons a passar através da membrana<sup>47</sup>. É uma tecnologia seletiva e eficaz na remoção de metais pesados e íons monovalentes (como por exemplo,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.)<sup>48</sup>. As membranas de nanofiltração, osmose reversa e osmose direta também são eficazes na remoção de íons de metais pesados, pois permitem que apenas as moléculas de água se difundam e passem, inibindo a passagem de íons metálicos<sup>44</sup>. Os méritos são altas taxas de recuperação de metais pesados, menor necessidade de espaço de trabalho, não requer aditivos químicos ou o consumo é mínimo, separação seletiva de íons, fácil de ser ampliado e controlado<sup>25, 48</sup>. Os deméritos são de alto custo, necessários para o investimento inicial, manutenção e operação. O processo durante um período causa a incrustação da membrana, o que afeta a taxa de fluxo. A prática em escala industrial do processo convencional é cara, mostra evidências de grandes restrições técnicas na geração de lodo químico e remoção incompleta de metais<sup>25</sup>.

#### 2.2.4 Coagulação / Flocculação

A coagulação envolve a combinação de partículas insolúveis e matéria dissolvida em agregados maiores através da adição de reagentes químicos. Os agregados são ligados por floculação, que consiste em um procedimento de mistura/ agitação que incentiva as partículas a se aglomerarem, permitindo sua remoção nas fases subsequentes de sedimentação e filtração<sup>49</sup>. A eficácia da coagulação depende dos tipos de coagulante utilizados, da dosagem do coagulante, pH, temperatura, alcalinidade, condições de mistura. Nesse processo, reagentes químicos ou floculantes inorgânicos como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  e derivados desses materiais, são utilizados como floculantes no processo de tratamento de águas residuais. São adicionados floculantes que aglomeram as partículas desestabilizadas para formar partículas maiores com a ajuda de mistura ou agitação. A drenagem ou a flotação e a filtração são empregados para separar essas partículas maiores<sup>50</sup>. No entanto, os coagulantes convencionais (sulfato de alumínio, cloreto férrico, entre outros) atuam como um problema adicional ao meio ambiente, produzindo lodo não degradável. Além disso, o uso de coagulantes inorgânicos pode ser tóxico, prejudicando o meio ambiente e causando riscos à saúde humana. Por exemplo, o alumínio em altas concentrações pode estar relacionado à doença de Alzheimer<sup>51</sup>. Pesquisas recentes citam coagulantes a base de tanino como substituto dos coagulantes convencionais, pois são menos prejudiciais à saúde e produzem lodo biodegradável<sup>51, 52</sup>.

### **2.2.5 Processos Oxidativos**

As técnicas de oxidação mais usadas são peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e processos avançados de oxidação (POAs), como ozonização, fenton, foto-fenton e radiação de ozônio/UV<sup>53</sup>. Oxidação usando peróxido de hidrogênio tem vantagens consideráveis, pois pode converter os produtos em substâncias inócuas, carbonatos e sulfatos, ambos aceitáveis para descarga de efluentes em rios ou para reciclagem na fábrica. O peróxido de hidrogênio é um produto químico bem estabelecido no tratamento de efluentes de mineração. Porém,  $\text{H}_2\text{O}_2$  não catalisado para a degradação, pode não ser um oxidante poderoso o suficiente. Técnicas de oxidação mais poderosas como POAs podem ser necessárias<sup>54</sup>. Os POAs, basicamente, envolvem diferentes espécies de ferro (íons ferrosos)<sup>55</sup> ou radiação ultravioleta<sup>54</sup> que reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para gerar outras espécies reativas de oxigênio, especialmente o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), que oxida os orgânicos contidos no efluente e gera compostos intermediários que são posteriormente convertidos em dióxido de carbono e água. Uma desvantagem da POA

está relacionada ao alto custo, principalmente em reagentes como O<sub>3</sub> e energia elétrica quando o ultravioleta (UV) é aplicado<sup>56</sup>.

### **2.2.6 Tratamentos Eletroquímicos**

Os principais métodos eletroquímicos são: eletroflotação, eletrocoagulação e oxidação eletroquímica. Um processo eletroquímico envolve reação de oxidação no ânodo e reação de redução no cátodo. A ideia fundamental dos processos eletroquímicos é aproveitar as reações redox que ocorrem tanto no ânodo (por exemplo, oxidação de poluentes) quanto no cátodo (por exemplo, redução de metais pesados) para remover poluentes, que têm sido amplamente utilizados como uma solução de remediação de metais pesados<sup>57</sup>. O processo de eletrocoagulação-eletroflotação (EC-EF) produz coagulantes in situ por dissolução elétrica de íons dos eletrodos de ferro (Fe) ou alumínio (Al) que geralmente são usados como ânodos<sup>58, 59</sup>. A um pH apropriado, eles podem formar amplas faixas de espécies coaguladas e hidróxidos metálicos que desestabilizam e agregam as partículas em suspensão ou precipitam e adsorvem contaminantes dissolvidos<sup>58</sup>. Nos processos indiretos de oxidação eletroquímica, mediados pela eletrogeração in loco, espécies altamente oxidantes são formadas no eletrodo. Diferentes tipos de espécies oxidantes podem ser geradas pelo processo de oxidação eletrolítica, as quais destacam-se (i) espécies reativas de oxigênio e (ii) espécies reativas de cloro<sup>57</sup>. As vantagens das técnicas EC-EF incluem equipamentos simples e operações fáceis, alta eficiência, baixos custos operacionais, tempo de reação curto e baixos volumes de lodo. Os flocos formados por CE são relativamente grandes e mais estáveis, contendo menos água ligada. Comparado à coagulação e floculação convencionais, remove pequenas partículas coloidais e reduz a quantidade excessiva de coagulantes químicos<sup>58</sup>. Uma desvantagem notável da técnica eletroquímica é a geração de grande volume de lodo com um tempo de decantação muito longo e alta concentração de alumínio ou ferro residual no efluente tratado. A desvantagem mais notável da técnica é o alto custo do tratamento causado pelo uso de coagulante químico<sup>60</sup>.

### **2.2.7 Tratamentos Biológicos**

Os processos de tratamento biológico utilizam as habilidades metabólicas de bactérias, arqueias, fungos, algas ou plantas para oxidar ou reduzir compostos orgânicos e inorgânicos<sup>61</sup>. Tratamento com microorganismos vivos ou mortos e biomassa de

superfície modificada são as estratégias mais amplamente utilizadas<sup>23</sup>. Os micróbios realizam a retificação de metais pesados através principalmente de três processos diferentes: biossorção, bioacumulação e produção de biossurfactante. Na biossorção, os metais pesados são adsorvidos na superfície irregular do adsorvedor<sup>62</sup>. A adsorção de metais pesados por microrganismos é geralmente obtida por interação eletrostática ou ligação com componentes ativos, incluindo polissacarídeos, quitina e derivados de celulose. Esse processo dá-se principalmente por grupos funcionais em componentes ativos, incluindo carboxil, amina, hidroxil, sulfidril e fosfonato<sup>23</sup>. Este é um processo metabólico passivo não necessário para energia e respiração. Já a bioacumulação é um processo metabólico ativo que depende de energia e respiração<sup>62</sup>. A população microbiana utiliza metais pesados tóxicos como fonte de nutrição na biorremediação<sup>63</sup>. Os biossurfactantes extraídos principalmente de micróbios, como bactérias, fungos e leveduras, indicam a capacidade de superfície ativa biodisponível. Comparados com surfactantes sintéticos, os biossurfactantes têm estruturas moleculares maiores e mais grupos funcionais, têm uma forte atividade surfactiva, podem diminuir a tensão superficial e interfacial e formar micelas, essas características podem melhorar a remoção de metais pesados e compostos orgânicos hidrofóbicos de locais contaminados<sup>64</sup>. As vantagens do tratamento com microorganismos incluem alta eficiência, especialmente em baixas concentrações de metais, baixo custo (em termos operacionais) e a favor do meio ambiente. Os microorganismos podem resistir ao estresse do ambiente através da rápida mutação e evolução. Além disso, íons de metais pesados podem ser transformados por microorganismos de uma forma tóxica para uma forma menos prejudicial através da alteração do estado redox<sup>23</sup>. Usando biotecnologia, cepas específicas podem ser usadas para remover poluentes específicos<sup>63</sup>. No entanto, os custos de investimento podem ser altos, dependendo do equipamento utilizado. Os bioprocessos têm várias limitações, por exemplo, são capazes de transformar apenas compostos biodegradáveis. Além disso, a presença de substâncias tóxicas pode inibir processos biológicos e até excluir ou impedir o uso de microrganismos ou plantas<sup>61</sup>.

### **2.2.8 Adsorção em Carvão Ativado**

Adsorção é considerada uma das melhores técnicas de tratamento para obter melhor qualidade da água, pois pode reduzir a concentração do contaminante para níveis muito baixos. Quase 100% de recuperação de água produzida e 85% de remoção de metais pesados podem ser realizadas através do processo de adsorção<sup>65</sup>. É um

método alternativo aos processos de tratamento citados aqui anteriormente, com menor custo operacional em relação aos demais e baixos problemas de inscrustações<sup>50</sup>.

O carvão ativado é a forma mais simples e bruta de grafite<sup>6</sup>. Adsorventes baseados em carvões ativados são amplamente utilizados para remover contaminantes de metais pesados devido à sua estrutura porosa bem desenvolvida (com altos valores para volumes de mesoporos e microporos) e uma área específica elevada, bem como diferentes grupos funcionais de superfície (carboxila, carbonila, fenol, quinona, lactona e outros)<sup>66</sup>. Uma vez que o carvão ativado é usado, ele pode ser renovado pelo processo de dessorção, por métodos como oxidação química, térmica, ácidos, bases ou solventes orgânicos porque é uma técnica geralmente reversível e o adsorvente regenerado pode ser reutilizado para diversos fins<sup>6, 50, 65</sup>.

Todavia, visto que os carvões ativados vegetais industriais são caros, seu uso tem sido limitado hoje em dia, e novos esforços foram feitos para converter fontes baratas e abundantes em carvão ativado. Nesse sentido, os carvões ativados podem ser preparados a partir de vários resíduos agrícolas<sup>66</sup>.

### 2.3 ADSORÇÃO / BIODSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de superfície, isto é, uma operação de transferência de massa sólido-líquido, onde o metal pesado (adsorvato ou adsorbato) migra da água residual para a superfície sólida (adsorvente ou adsorbente) e então ligado à adsorção química ou física sobre a superfície do adsorvente<sup>24</sup>. Uma vez que os componentes são adsorvidos, estes se concentram sobre a superfície externa e, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas<sup>67</sup>.

Devido à diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção)<sup>68</sup>. A fisiossorção ocorre como resultado de forças de van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio<sup>69</sup>. Em função disso, este tipo de adsorção é rápida e reversível<sup>67</sup>. As moléculas adsorvidas se sujeitam a um movimento de translação dentro da interface, não se fixando em locais específicos da superfície. Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção física é caracterizada por uma energia

relativamente baixa<sup>69</sup>, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização<sup>67</sup>. Na quimiossorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. O processo é frequentemente irreversível<sup>68</sup>. Devido às ligações rompidas ou formadas neste processo, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química<sup>69</sup>, portanto, acima de 20 kcal/mol<sup>67</sup>. Sendo assim, a adsorção não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente<sup>70</sup>.

A biossorção consiste na adsorção de metais pesados por meio da utilização de resíduos agroindustriais como um adsorvente, ou seja, utilização de um biossorvente, ou também pelo emprego de microorganismos, animais, células biológicas vivas ou mortas, como bactérias, algas ou fungos<sup>71, 72, 73</sup>. No caso da biomassa viva, a bioacumulação, processo pelo qual ocorre a remoção dos metais pesados dos efluentes, está direcionada ao sistema de defesa do microorganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica. A interação entre o metal pesado e o micro-organismo se dá por meio do metabolismo do micro-organismo. Uma vez dentro da célula, os íons metálicos podem se localizar em organelas, ou ligar-se a proteínas, deslocando alguns íons de suas posições habituais, prejudicando assim, as funções metabólicas<sup>71</sup>. Já a remoção de íons metálicos por massas inativas, como resíduos agrícolas, é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorvato<sup>72, 73</sup>.

Tanto a biomassa viva (com atividade metabólica) quanto a biomassa morta (sem atividade metabólica) podem ser usadas como biossorvente<sup>72, 74</sup>. Entretanto, a biomassa viva apresenta uma série de desvantagens, já que os seres vivos acumulam por vias metabólicas; o fenômeno está limitado à tolerância dos metais pelos organismos. Apresentam ainda, como desvantagem, a necessidade do processo ser realizado no ambiente de crescimento dos organismos<sup>75</sup>, fornecimento contínuo de nutrientes, condições ótimas de biossorção<sup>74</sup> e a utilização de meios destrutivos para a recuperação dos metais adsorvidos intracelularmente<sup>75</sup>. Em contrapartida, o uso de biossorventes mortos torna-se vantajoso, já que eles não sofrem limitações devido à toxicidade do meio e não requerem renovação do meio de cultura<sup>76</sup>. O uso da biomassa morta também permite a sua utilização em diversas etapas de biossorção/dessorção e o teor do metal no efluente a ser tratado não é um problema. Uma vez que o metal se acumula na superfície, a recuperação dos metais pesados pode ser realizada através de processos de eluição<sup>75</sup>.

Os mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies utilizadas, a origem da biomassa e seu processamento<sup>74, 77</sup>. Os possíveis mecanismos pelos quais pode ocorrer a acumulação de metais pesados são: (a) ingestão ou aprisionamento por cílios, flagelos ou outras estruturas extracelulares, (b) transporte ativo de íons, (c) troca iônica, (d) complexação, (e) adsorção eletrostática, (f) quelação, (g) precipitação e (h) cristalização. Os dois primeiros mecanismos estão associados a organismos vivos, e os metais absorvidos ficam acumulados no interior das células sob forma disseminada ou no interior de organelas citoplasmáticas. Os outros mecanismos podem ocorrer tanto em seres vivos como mortos<sup>75</sup>.

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioadsorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais. Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos<sup>72</sup>, que variam na parede celular de acordo com a natureza do adsorvente. Os grupos mais comumente encontrados são carboxílico, fosfato, sulfato, amino e grupos hidroxilas<sup>73, 74</sup>. Esses grupos são capazes de se ligar aos metais pesados através da substituição de íons de hidrogênio com íons metálicos em solução, ou por doação de um par de elétrons a partir desses grupos para formar complexos com íons metálicos em solução<sup>71</sup>.

O processo de adsorção / bioadsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área específica, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente<sup>2, 67</sup>. Eis a descrição de alguns desses fatores:

- I. Área específica/ Tamanho do poro: A intensidade da adsorção é proporcional à área específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície<sup>67</sup>. A área específica do adsorvente aumenta com a diminuição da granulometria e com o aumento da porosidade, quando este é acompanhado da diminuição do tamanho de poros do

sólido<sup>78</sup>. Deste modo, quanto menor for o bioissorvente, maior é sua área de contato, e subseqüente maior será a taxa de desenvolvimento da reação<sup>71</sup>.

- II. Propriedades do adsorvente: a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área específica<sup>77</sup>, pois melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa<sup>79, 80</sup>. Outras propriedades tais como porosidade, volume específico dos poros, grupos funcionais presentes no adsorvente também são de suma importância<sup>71</sup>.
- III. Propriedades do adsorvato: O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular<sup>67</sup>. Merecem destaque o raio atômico, potencial de hidrólise e eletronegatividade. Quanto maior for a eletronegatividade, maior será a afinidade para o processo de sorção. Também, por outro lado, compostos de raio atômico menor possuem maior acessibilidade à área de superfície e os poros do adsorvente. Quanto maior o potencial de hidrólise maior será a afinidade, e conseqüentemente maior será a adsorção<sup>71</sup>. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade<sup>67, 77</sup>. Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas, etc.) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente<sup>67</sup>.
- IV. Temperatura: Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvente em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Também pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato<sup>67</sup>, além de afetar diretamente a velocidade com que ocorre a adsorção. Caso a reação seja considerada endotérmica, a elevação da temperatura acelera o processo de adsorção, disponibilizando mais sítios ativos e, conseqüentemente, melhorando o rendimento do processo<sup>71</sup>. Caso seja exotérmica, um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida, geralmente a maioria dos processos de adsorção são exotérmicos<sup>79, 80</sup>.

- V. pH: O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a sorção de metais pesados. A adsorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao aumento da densidade de carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação como metal<sup>77</sup>. Por outro lado, valores muito elevados de pH levam à precipitação dos complexos metálicos e devem ser evitados durante experiências de adsorção, pois a distinção entre adsorção e precipitação na remoção metálica é difícil<sup>78</sup>.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso<sup>68</sup>. O adsorvente mais utilizado atualmente é o carvão ativado, devido a sua grande área específica e a alta capacidade de adsorção<sup>10</sup>; além de que sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Esta capacidade é devido, principalmente, a sua característica estrutural e pela estrutura de poros, o que dá ao adsorvente uma grande área específica e uma distribuição de tamanho de poros apropriada<sup>68</sup>. Porém, o custo elevado desse material dificulta sua aplicação a processos industriais em larga escala, assim como os demais processos convencionais já mencionados anteriormente. Além disso, os processos convencionais são direcionados, na maioria das vezes, ao tratamento de concentrações elevadas do poluente, não abrangendo sistemas que apresentam baixa concentração de íons metálicos<sup>72</sup>.

A biossorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume do efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica<sup>77</sup>.

### **2.3.1 Biossorventes**

Biossorventes são os materiais derivados de diferentes fontes biológicas, como os subprodutos agrícolas, resíduos animais e microrganismos que podem ser algas, fungos ou bactérias<sup>81</sup>, de preferência não patogênicos, a fim de evitar a transmissão de doenças no seu manuseio. Esses biorreagentes podem ser empregados vivos ou mortos, ser modificados quimicamente ou não<sup>80</sup>. Alguns biossorventes podem ter as suas superfícies modificadas física ou quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e por consequência aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de

grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos<sup>77</sup>.

Atualmente a utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável<sup>2</sup>. A utilização de resíduos agrícolas tem como principal objetivo minimizar seu acúmulo e reaproveitá-los para fins produtivos. Seja na sua forma *in natura*, forma tratada ou na forma de carvão ativado<sup>82</sup>. Isso levou à sua aplicação como biossorventes para a remoção de poluentes ambientais<sup>81</sup>. A literatura apresenta trabalhos com: 1) Casca de pepino, onde o biossorvente foi modificado quimicamente com diferentes produtos químicos, entre eles o formaldeído e ácido fórmico e foi utilizado para biossorção de  $Pb^{2+}$  em concentrações que variaram de 20-100  $mg.L^{-1}$ . A temperatura foi fixada em 30°C e o melhor pH foi 5, nessas condições, a casca de pepino apresentou capacidade máxima de adsorção de 133,60  $mg.g^{-1}$  de chumbo com taxa de remoção superior a 90%. Os resultados mostraram que a casca do pepino exibiu a capacidade de descontaminar chumbo contendo efluentes industriais, reduzindo sua concentração dentro do limite permitido. E ainda houve possibilidade de regeneração, a dessorção foi bem-sucedida e a biomassa pode ser regenerada usando 0,1 M de HCl<sup>83</sup>. 2) Casca de damasco, a qual foi tratada com NaOH e usada para remoção de  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  de águas residuais em concentrações de metal que variaram de 6-120  $mg.L^{-1}$ . Resultados mostraram o melhor pH 5,0 e o equilíbrio cinético atingido em 120 min. A capacidade máxima de adsorção do biossorvente para esses metais foi de 12,25, 8,73 e 46,45  $mg.g^{-1}$ , respectivamente. O biossorvente usado pôde ser regenerado com sucesso com HCl (dessorção > 95%) e, após a regeneração, o biossorvente pode ser reutilizado ou descartado com segurança<sup>82</sup>. 3) Casca de coco, suas fibras de celulose foram modificadas com tanino e aplicadas como biossorvente dos íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em águas residuais. Em pH 5, os resultados mostraram ótimo desempenho e uma cinética de biossorção rápida, estabilizando-se em 30 min com taxas de remoção de 90% para os íons Cd (II) e Cu (II) e 52% para o íon Pb (II). O comportamento de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir cujas capacidades de adsorção foram 38,02  $mg/g$ , 59,52  $mg/g$  e 72,99  $mg/g$  para os íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. O biossorvente foi regenerado com solução de EDTA 0,1 M e apresentou alta taxa de remoção (76%) mesmo após o quinto ciclo de reutilização. Com esses resultados, a casca de coco mostrou-se um bom biossorvente para a remoção de metais pesados<sup>84</sup>.

A vantagem da utilização de materiais lignocelulósicos para o tratamento de efluentes é que a celulose (que mais domina na composição desses materiais) possui boa estabilidade química e resistência mecânica devido à sua estrutura cristalina<sup>82</sup>.

Biossorventes, como biomassa viva ou morta, incluindo fungos e várias culturas microbianas também formam uma fonte potencial para o processo de biossorção<sup>81</sup>. A biomassa morta geralmente é preferível à biomassa viva, uma vez que a biomassa morta não requer o meio de crescimento da cultura<sup>25</sup>. Entretanto, vários biossorventes foram usados para remoção de contaminantes na literatura e resultados aceitáveis também foram alcançados<sup>15</sup>. A literatura apresenta uma diversidade de trabalhos utilizando microorganismos como: fungos halofílicos obrigatórios, compreendendo *Aspergillus flavus*, *Aspergillus gracilis*, *Aspergillus penicillioides* (sp. 1), *Aspergillus penicillioides* (sp. 2), *Aspergillus strictus* e *Sterigmatomyces halophilus*, foram usados na biossorção de cádmio, zinco, cobre, ferro e manganês. Os microorganismos foram suplementados com sais em caldo de dextrose de batata para o crescimento dos fungos e incubados por 14 dias. Todos os fungos testados apresentaram adsorção moderada a alta de metais pesados, dentre os quais *A. flavus* e *S. halophilus* apresentaram a melhor média de adsorção de todos os metais pesados estudados, com média de 86 e 83%, respectivamente. Dentre os metais, Fe e Zn apresentaram alta remoção com mais de 80% de adsorção<sup>85</sup>. Cultura microbiana mista foi usada para a adsorção de Cu (II) de águas residuais. Neste estudo, a superfície de crescimento do biofilme foi um geotêxtil de 70% polipropileno e 30% polietileno. A cultura microbiana foi alimentada com óleo de motor, alimento vegetal líquido, 14% de N e 3% de P. A eficiência máxima de remoção de Cu (II) foi de 92% observada em pH 6. A capacidade máxima de biossorção foi de 119 mg.g<sup>-1</sup> seguindo o modelo de Langmuir, em monocamada, confirmada pelo alto valor de R<sup>2</sup>. O estudo mostrou que a biomassa microbiana viva é eficaz na biossorção de Cu (II)<sup>86</sup>. Alga marrom, *Fucus vesiculosus*, foi usada para o tratamento de Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em meio aquoso em sistemas mono e multicomponentes. As capacidades máximas de biossorção observadas em pH 6 foram 143,2, 70,1 e 516,3 mg.g<sup>-1</sup> para os íons Cd (II), Ni (II) e Pb(II), respectivamente. No geral, a ordem de biossorção em sistemas mono e multicomponentes foi Pb (II) » Cd (II) > Ni (II). Os dados de equilíbrio mostraram um melhor ajuste ao modelo de Sips evidenciado pelos baixos valores de erro e maior R<sup>2</sup>. Foi observado neste estudo, com a *F. vesiculosus*, que os valores do índice de risco antes e depois do processo de biossorção sofreu uma

redução superior a 8x mostrando, com isso, a boa aplicabilidade da alga marrom no processo de bioissorção destes metais pesados<sup>87</sup>.

Um dos maiores desafios no campo da bioissorção é selecionar a biomassa mais promissora, em um meio de resíduos agroindustriais bastante amplos e de baixo custo. Além de saber qual o bioissorvente mais adequado para cada tipo de metal tóxico presente e também como melhorar o rendimento realizando uma combinação com outras técnicas físicas, químicas, ou biológicas<sup>72</sup>. A biomassa adsorvente deve possuir algumas características principais, tais como<sup>78</sup>:

- Elevada capacidade de remoção, entre 70 e 100 mg de metal capturado por grama de biomassa seca;
- Tanto o processo de adsorção como o de dessorção deve ser rápido e eficiente;
- Possibilidade de reutilização em novos ciclos;
- A separação metal-biorreagente deve ser fácil e de baixo custo.

A Tabela 2 apresenta um resumo de algumas propostas de bioissorção encontradas na literatura utilizando diferentes biomassas e diferentes tratamentos químicos ou físicos e/ou fazendo uso *in natura*.

**Tabela 2.** Materiais biológicos para a remoção de metais pesados tóxicos.

Biomassa	Metal (is)	C. Inicial (mg/L)	Capacidade ( $q_{m\acute{a}x}$ ) (mg/g)	Ref.
Cavalinha ( <i>Equisetum</i> )	Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Li <sup>1+</sup>	10-500	40,82, 52,91, 181,82	[88]
Mato branco ( <i>Teucrium</i> )	Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Li <sup>1+</sup>		39,06, 56,82, 120,48	[88]
Caule da vara dourada ( <i>Solidago canadenses</i> )	Cd <sup>2+</sup>	5-20	19,53	[89]
Casca de arroz asiático ( <i>Oryza sativa husk</i> )	Pb <sup>2+</sup>	10-1000	6,101	[90]
Palha de arroz tratada com <i>Aspergillus niger</i>	Cu <sup>2+</sup>	30	23,8	[91]
Casca de coco	Cr <sup>6+</sup>	10-30	26,0	[14]
Seda de milho	Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	8-500	96,15, 90,09, 76,92	[92]
Casca da castanha de caju	Ni <sup>2+</sup>	10-50	18,868	[93]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cu <sup>2+</sup>	25-100	4,73	[21]

<i>Leclercia adecarboxylata</i>	Pb <sup>2+</sup>	0-4*	0,59***	[22]
<i>Schizomeris leibleinii</i>	Cu <sup>2+</sup>	100-800	55,06	[94]
<i>algae</i>				
<i>Simplicillium chinense</i>	Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	10-200	88,5, 57,8****	[95]
<i>Sargassum filipendula</i>	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	0,2-20**	8,67, 3,60***	[96]

\* mM (Milimolar)/ \*\* mmol/L/ \*\*\* mmol/g/ \*\*\*\* g/Kg

### 2.3.1.1 Bioissorvente: talo do cacho do açai

O açazeiro (*Euterpe olerace*) é uma palmeira nativa da região norte do Brasil, ocorrendo nos Estados do Pará, Amazonas, Maranhão e Amapá, estendendo-se ainda às Guianas e à Venezuela. Tem como habitat predominante terrenos alagados e várzeas úmidas, como o estuário do Rio Amazonas, onde forma populações homogêneas de alta regeneração natural<sup>97</sup>. Uma das características da *E. oleracea*, que a distingue de outras espécies do mesmo gênero, é sua formação em troncos múltiplos, podendo-se retirar brotações da base do estipe para a produção de mudas. No entanto, a fragilidade dessas mudas e a necessidade de um enviveiramento prolongado para sua adaptação, tornam mais indicada à multiplicação por sementes<sup>98</sup>.

O açazeiro é responsável atualmente por 95% do palmito processado, comercializado em conserva no mercado interno e externo; a polpa arroxeadada (Figura 1) de alto valor calórico é um alimento muito rico em nutrientes essenciais à dieta diária de um indivíduo<sup>99</sup>. O açai pode ser consumido juntamente com as refeições, na forma de sorvetes, polpa, geleias, licores, vinhos e doces. O fruto também tem sido amplamente utilizado em outros setores; como por exemplo, na área farmacêutica. A razão deste interesse é sua composição em compostos fenólicos, como as antocianinas, as quais são extraídas e usadas na formulação de cosméticos antienvhecimento<sup>100</sup>.

**Figura 1.** Fruto do açazeiro: açai (estrutura arroxeadada).



Fonte: O autor.

Devido ao consumo extensivo do fruto, muita investigação tem sido realizada sobre a polpa, mas quase nenhuma sobre o resíduo. Em Belém, a capital do Estado do Pará, o maior produtor e consumidor de açaí no Brasil, o comércio de polpa de açaí produz cerca de 300 t de resíduos orgânicos por dia<sup>98, 101</sup>. Na Região Amazônica, em geral, a maioria destes resíduos consiste em sementes, que são jogadas nas ruas e em aterros sanitários sem tratamento, e apenas uma pequena parte é usada como fertilizante orgânico ou no artesanato local<sup>101</sup>. Além das sementes, o talo do açaí (Figuras 2) também é um resíduo em potencial que vem sendo estudado como material alternativo na adsorção de corantes têxteis<sup>102, 103</sup> e metais pesados, como é o caso deste trabalho. Estudos recentes mostraram a eficiência do talo do cacho de açaí na remoção do corante azul de Procion MX-R. O bioissorvente *in natura* protonado se mostrou um bom adsorvente para a remoção deste corante têxtil. As melhores condições de adsorção foram estabelecidas em pH 2,0 e tempo de contato de 10 horas. Quatro modelos cinéticos foram utilizados para ajustar teoricamente a adsorção e o melhor ajuste foi obtido com o modelo cinético de ordem geral. O tempo de equilíbrio foi de 8 horas para os dois bioissorventes e a melhor isoterma de adsorção foi a de Sips. Os resultados mostraram ainda, uma melhor taxa de adsorção para o talo do açaí protonado em detrimento do *in natura*, com valor de 90,6 % de remoção<sup>102</sup>. O talo do cacho do açaí *in natura* (AS) e modificado (AAS) também se mostrou um bom bioissorvente para os corantes preto reativo 5 (RB-5) e laranja reativo 16 (RO-16), onde, em pH ácido (2,0) as quantidades máximas de RB-5 e RO-16 adsorvidos foram 52,3 e 61,3 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, usando AS e 72,3 e 156 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, usando AAS como bioissorvente, sendo portanto, a bioissorção considerada favorável. O tempo de contato para a obtenção do equilíbrio a 298K foi fixado em 10 e 4 horas para os bioissorventes *in natura* e modificado, respectivamente, utilizando os dois corantes. O modelo cinético de ordem fracionária Avrami forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais e os dados de equilíbrio foram mais bem ajustados ao modelo de isoterma de Sips<sup>103</sup>.

**Figura 2.** Talo do cacho do açaí.



Fonte: O autor.

## 2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são estabelecidas quando ocorre um contato entre o adsorbato e o adsorvente por tempo suficiente, no qual a concentração da interface deve estar em equilíbrio dinâmico com a concentração do adsorbato existente na massa de solução<sup>104</sup>. A modelagem de dados de adsorção por modelos de isotermas de adsorção é o mais conveniente e amplamente utilizado. Além disso, os modelos de isoterma de adsorção podem fornecer informações da capacidade máxima de adsorção, o que é significativo na avaliação do desempenho dos adsorventes<sup>105</sup>.

A isoterma de adsorção descreve o desempenho de equilíbrio dos adsorventes quando a temperatura é constante<sup>104</sup>. Pode-se, naturalmente, repetir os testes em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar outro conjunto de dados para cada temperatura<sup>67</sup>. Os resultados dependem das espécies adsorvidas, adsorbato, adsorvente e várias propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura<sup>104</sup>.

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume ( $V$ ) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas<sup>67</sup>. A quantidade de metal adsorvido é calculada a partir de um balanço de massa do sistema, no qual, a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução<sup>79</sup>.

Como há uma variação na interação entre o adsorvente e o adsorbato, existem vários modelos de isotermas<sup>104</sup>, por exemplo: Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, Brunauer, Emmet e Teller (BET), etc. Os mecanismos de adsorção não podem ser obtidos por meio desses modelos. Assim, as derivações e significados físicos desses

modelos devem ser investigados<sup>105</sup>. Neste trabalho foram utilizados modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, pois o uso desses modelos é amplamente aceito para avaliar o equilíbrio de bioadsorção devido à sua facilidade de interpretação<sup>30</sup>.

#### 2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir teórica é baseada em três suposições, a saber: a adsorção não pode prosseguir além da cobertura da monocamada, todos os locais da superfície são equivalentes e podem acomodar no máximo um átomo adsorvido e a capacidade de uma molécula de adsorver em um determinado local é independente da ocupação de sítios vizinhos. Em equilíbrio, não há carga líquida de cobertura de superfície<sup>93</sup>. A isoterma de Langmuir na forma hiperbólica é dada como<sup>94</sup>:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

O modelo de isoterma de Langmuir é expresso na forma linear<sup>95</sup>, conforme mostrado nas Eq. 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad (2)$$

Onde,  $q_e$ : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$ : é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ )<sup>94</sup>.

As características essenciais dos parâmetros de isoterma de Langmuir podem ser usadas para prever a afinidade entre o sorbato e o sorvente usando fator de separação ou parâmetro de equilíbrio adimensional,  $R_L$ , expresso como na seguinte equação<sup>93</sup>:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

Onde,  $K_L$  é a constante de Langmuir e  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) representa a concentração inicial. O valor de  $R_L$  indica o tipo de isoterma de Langmuir, se ( $R_L = 0$ ), é irreversível, se ( $0 < R_L < 1$ ) é favorável, se ( $R_L = 1$ ) é linear e se ( $R_L > 1$ ) é desfavorável<sup>93</sup>. Os valores de  $q_m$  e  $b$  são obtidos a partir da inclinação e interceptação das parcelas  $1/q_e$  versus  $C_e$ <sup>92</sup>.

#### 2.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação empírica e se aplica à adsorção em superfícies heterogêneas com a interação entre as moléculas adsorvidas<sup>89, 93</sup>. Sua forma original é dada como Eq. (4) que assume uma diminuição logarítmica na entalpia de adsorção com crescimento na fração de sítios ocupados<sup>94</sup>:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

O modelo de isoterma de Freundlich é expresso na forma linear<sup>95</sup>, conforme mostrado nas Eq. 5.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} + \log C_e \quad (5)$$

Onde  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>): é a concentração de equilíbrio no biossorvente;  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>): é a concentração de equilíbrio na solução;  $K_F$  (mg.g<sup>-1</sup>) e  $n$  são as constantes de Freundlich, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente<sup>89, 92</sup>. Quando os valores de  $1/n$  estão entre 0,1 e 1, o processo de adsorção é favorável<sup>89</sup>. Os valores de  $K_F$  e  $1/n$  são obtidos a partir da interceptação e inclinação do gráfico de log de  $q_e$  versus log de  $C_e$ , log  $K_F$  será o intercepto da reta no eixo y e  $\frac{1}{n}$ , sua inclinação<sup>92</sup>.

### 2.4.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo isotérmico D-R foi desenvolvido para dar conta do efeito da estrutura porosa dos adsorventes. Foi baseado na teoria do potencial de adsorção de Polanyi e assumiu que o processo de adsorção estava relacionado ao preenchimento do volume de microporos em oposição à adsorção camada por camada nas paredes dos poros<sup>106</sup>. Geralmente se aplica bem a sistemas de adsorção envolvendo apenas forças de van der Waals, mas é especialmente útil para descrever a adsorção em carbonos microporosos. O modelo D-R também é independente da temperatura e um modelo mais geral do que os modelos de Freundlich e Langmuir, portanto, tem sido amplamente utilizado em sistemas de adsorção sólido-líquido<sup>107</sup>. A isoterma de D-R é expressa da seguinte forma<sup>93</sup>:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

A forma linear da Eq. 6 é dada por<sup>94, 107</sup>:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

Onde,  $q_e$  (mol.g<sup>-1</sup>): é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio;  $q_m$  (mol.g<sup>-1</sup>): é a capacidade máxima de biossorção;  $\beta$  (mol<sup>2</sup>.J<sup>-2</sup>): constante relacionada à energia de

adsorção; e  $\varepsilon$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é o potencial de Polanyi que está relacionado à concentração de equilíbrio<sup>93</sup>. Para calcular corretamente o potencial de Polanyi usando a Eq. 8 um deve eliminar a dimensão da concentração de soluto<sup>107</sup>:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{C_0}{C_e}\right) \quad (8)$$

Em que,  $R$  ( $8,314 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{J}^{-1}$ ): é a constante universal dos gases;  $T$  (K): a temperatura de adsorção;  $C_0$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): a concentração da solução no estado padrão escolhido e  $C_e$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): é a concentração de equilíbrio do soluto.

A energia de biossorção média  $E$  ( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pode ser calculada usando valores de  $\beta$  através da seguinte equação<sup>72</sup>:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

O valor da energia média de adsorção que o modelo de D-R fornece, permite a obtenção de valiosas informações sobre a natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química<sup>67</sup>.

## 2.5 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ocorrer por meio da difusão externa, difusão dos poros, difusão de superfície, adsorção na superfície dos poros, adsorção de metais por complexação, adsorção físico-química ou troca iônica ou ainda, uma combinação destas<sup>108, 109</sup>.

Modelos cinéticos de biossorção são geralmente aplicados para analisar resultados experimentais a fim de determinar os mecanismos de biossorção e identificar a etapa de limitação da taxa de processo. O estágio de limitação define a velocidade do processo de biossorção, possivelmente devido a reações químicas, difusão ou transferência de massa via interface do meio<sup>110</sup>. Para avaliar o mecanismo de interação entre o complexo adsorvente-adsorvato, os modelos mais comumente usados na literatura são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, intrapartícula e Elovich.

### 2.5.1 Pseudo-primeira ordem

No modelo de pseudo-primeira ordem, a taxa de remoção de adsorbato ao longo do tempo é diretamente proporcional à concentração de saturação e ao número de sítios

ativos do sólido<sup>111</sup>. O modelo de pseudo-primeira ordem dado por Lagergren pode ser expresso matematicamente como<sup>110</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Onde,  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>): é a capacidade de adsorção em equilíbrio;  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>): é a capacidade de adsorção no momento  $t$  e  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem. A Equação (10) pode ser reescrita na forma Linearizada como:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (11)$$

A constante de taxa,  $k_1$  e os coeficientes de correlação do adsorbato na concentração trabalhada podem ser determinados através do gráfico linear de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ <sup>93</sup>.

### 2.5.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho, é baseado na suposição de que a etapa de controle da taxa de um processo de adsorção é a quimissorção, expressa de acordo com a equação<sup>67, 93, 108</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Integrando a equação (12) e aplicando condições de contorno, dá:

$$\left( \frac{1}{q_e - q_t} \right) = \frac{1}{q_e^2} + k_2 \cdot t \quad (13)$$

A equação (13) pode ser reorganizada para obter uma forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (14)$$

Onde,  $k_2$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>): é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem. Os valores de  $k_2$  e  $q_e$  foram calculados a partir da interceptação e inclinação do gráfico linear de  $t/q_t$  versus  $t$ <sup>108</sup>. Se o modelo cinético de pseudos-segunda ordem for aplicável, a plotagem do gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1<sup>67</sup>.

### 2.5.3 Modelo cinético de Elovich

A equação de Elovich é comumente usada para determinar a cinética de quimissorção de gases em sólidos heterogêneos, mas também tem sido usada para descrever a adsorção de poluentes em soluções aquosas<sup>112</sup>, expressa de acordo com a equação diferencial<sup>67</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta q_t} \quad (15)$$

Cuja forma não linear é dada pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (16)$$

Onde,  $\alpha$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ): taxa de adsorção inicial;  $\beta$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): constante de dessorção;  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;  $t$  (min): tempo.

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno ( $q_t=0$ ,  $t=0$ ; quando  $q_t=q_t$ ,  $t=t$ ) da equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem a equação toma a seguinte forma linear<sup>67, 93</sup>:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \ln \frac{1}{\beta} \ln t \quad (17)$$

As constantes cinéticas  $\alpha$  e  $\beta$  serão estimadas a partir da inclinação e interceptação no gráfico de  $q_t$  versus  $\ln t$ .

#### 2.5.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_d$ ) pode ser definido pela equação<sup>67</sup>:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad (18)$$

Onde,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): capacidade de adsorção no momento  $t$  (min);  $k_d$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ): constante de taxa de difusão intrapartícula;  $C$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): representa a espessura da camada limite. O valor de  $k_d$  e  $C$  podem ser obtidos da inclinação e interceptação, respectivamente, do gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ <sup>94</sup>. Quanto maior a interceptação, maior o efeito da camada limite<sup>109</sup>.

Se ocorrer difusão intrapartícula, então  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  será linear e se o gráfico passar pela origem, então o processo de limitação de taxa é apenas devido à difusão intrapartícula, caso contrário, a adsorção é controlada por duas ou mais etapas se houver vários gráficos lineares<sup>108, 109</sup>. Isto é, algum outro mecanismo como adsorção instantânea ou adsorção de superfície externa pode estar envolvido juntamente com a difusão intrapartícula<sup>109</sup>.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, entre os quais os principais reagentes e equipamentos, assim como a metodologia empregada para a elaboração dos ensaios experimentais.

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

##### 3.1.1 Biomassa

Talo do cacho do açai (TCA) seco e *in natura*.

##### 3.1.2 Reagentes

Água destilada; Ácido nítrico 5% (HNO<sub>3</sub>); Ácido clorídrico 0,01 M (HCl); Cloreto de níquel hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O); Hidróxido de sódio 0,01 M (NaOH).

##### 3.1.3 Vidrarias e Utensílios

Bastão de vidro; Balões volumétricos de 50, 100 e 1000 mL; Copos de becker de 100 mL; Erlenmeyer de 250 mL; Espátula metálica; Pipetador de borracha (pêra); Funil de vidro; Papel de filtro; Pipeta graduada de 10 mL; Pipeta volumétrica de 25 e 50 mL; Suporte universal; Tubos falcon com tampa (50 mL).

##### 3.1.4 Equipamentos

Agitador de peneiras marca Bertel, modelo VP-01, 300 watts e 60 Hz. Balança analítica marca Edutec, modelo FA2204C; Estufa marca Marte, modelo EST 1.3; Espectrofotômetro de Infravermelho marca Agilent, modelo Cary 630; Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) marca Thermo Scientific, modelo S4, corrente elétrica de 5mA e resolução espectral de 0,2 nm; Microscópio eletrônico de varredura marca Hitachi, modelo TM3000, com faixa de amplificação de 15x a 30000x; Moinho de facas marca New Lab, modelo NL 226/02; Mesa agitadora marca Solab, modelo SL-180, 220V; pHmetro de bancada marca Quimis, modelo Q400AS, 94V/240V e 100 W.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Coleta e Preparo das Amostras

Os talos do cacho do açai (*Euterpe oleracea*) foram coletados após a retirada dos cachos maduros do pé de açai, aproveitando-se os frutos e separando os seus talos de sustentação (o resíduo) para a pesquisa. Esse material foi obtido em uma residência

localizada no bairro São Félix Km II, Marabá-Pa – Brasil. Os cachos foram retirados no período da maturidade dos frutos, pois, nessa época estão mais grossos e mais secos sendo, portanto, melhor para o preparo das amostras.

Os talos foram lavados com água destilada, a fim de se retirar possíveis contaminantes e colocados para secar em uma estufa por três dias entre 55 e 60°C. Na sequência foram triturados em um moinho de facas e sua granulometria analisada em um agitador de peneiras. A figura 3 mostra o antes e o depois dos talos na preparação para uso nos ensaios experimentais.

**Figura 3.** (a) – Processo de limpeza do TCA com água destilada e (b) – material após seco e triturado no moinho de facas.



Fonte: O autor.

A granulometria do material foi realizada em peneira vibratória circular (Figura 3-b) com poro de abertura de 28 Mesh/ 600  $\mu$ m em um tempo de aproximadamente 15 minutos e 10 rpm.

Os tamanhos das partículas separadas foram: 28, 48 e 65 mesh. Granulometrias semelhantes são encontradas na literatura [3], [93] e [113], utilizando, respectivamente, 45 mesh para resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e folhas de mamona; 200-30 mesh para a casca de caju e 65 mesh para raízes de *Chrysopogon zizanioides*. Na sequência as amostras foram guardadas e devidamente identificadas em potes plásticos estéreis, conforme ilustra a Figura 4.

**Figura 4.** Armazenamento e identificação das amostras trituradas do TCA *in natura*.



Fonte: O autor.

### 3.2.2 Caracterização do Biosorvente

#### 3.2.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético cobre a faixa logo após o visível ( $7,8 \times 10^{-7}$ ) até aproximadamente  $10^{-4}$  m. Porém a porção mediana do espectro, localizada entre  $2,5 \times 10^{-6}$  a  $2,5 \times 10^{-5}$  m, que é a mais utilizada, isto é, a faixa a partir de  $4000$  até  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta faixa, ocorrem mudanças nas energias vibracionais e rotacionais das moléculas gerando um espectro<sup>114</sup>.

A biomassa foi levada para caracterização no espectrômetro de infravermelho utilizando a técnica de transformada de Fourier (FTIR). Uma operação matemática que pode separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma em menos de um segundo<sup>115</sup>. O espectro de infravermelho do TCA *in natura* foi registrado no intervalo de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  utilizando pastilhas de cloreto de sódio (NaCl). Uma pequena quantidade da amostra sólida foi misturada com quantidade suficiente de brometo de potássio (KBr) em pó, depois prensada até formar uma pastilha e na sequência analisada no espectrômetro de infravermelho.

#### 3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido operando numa faixa de  $1$  a  $50 \text{ kV}$  e três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que  $4 \text{ nm}$ <sup>116</sup>.

A análise da biomassa seca e *in natura* foi feita utilizando uma pequena porção da amostra com auxílio de fita dupla face em um MEV modelo TM 300, marca Hitachi. Um EDS modelo ED 3000, marca Swift, acoplado a este, foi utilizado para análise da composição química semi-quantitativa da biomassa carregada (pós-adsorção). Os procedimentos foram realizados a baixo vácuo com aceleração de 15 kV e tempo de aquisição de 60 s.

### 3.2.3 Ensaios de Adsorção

#### 3.2.3.1 Estudo da concentração de Metal

Os ensaios de adsorção deste trabalho foram feitos em batelada. Preparou-se uma solução padrão estoque  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ , a partir da qual fizeram-se as diluições de 20, 25, 50, 75 e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  em balões volumétricos de 100 mL. Estas soluções foram colocadas em contato, respectivamente, com 0,2, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0 g de bioadsorvente, seco e *in natura*. A mistura (adsorvato + adsorvente) ficou em contato por um tempo total de 150 minutos retirando-se, neste intervalo, um lote de amostras a cada 30 minutos. O filtrado foi recolhido e analisado no espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), a fim de se verificar sua concentração residual.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados deste trabalho foram expressos como a média dos valores. No qual tanto a eficiência de remoção quanto a capacidade de bioadsorção do níquel foram determinadas a partir da concentração inicial ( $C_0$ ) e da concentração em equilíbrio ( $C_e$ ) após o contato com o bioadsorvente. O cálculo da taxa de remoção e da capacidade de adsorção é mostrado nas Eq. 19 e 20, respectivamente.

$$\text{Eficiência}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (19)$$

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (20)$$

Em que,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ): concentração inicial;  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ): concentração de equilíbrio do metal na fase fluida;  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa;  $m$  (g): massa do bioadsorvente;  $V$  (L): volume da solução de íons metálicos.

#### 3.2.3.2 Curva de Calibração

Para fazer a curva de calibração, foram usadas concentrações 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L<sup>-1</sup> de Ni<sup>2+</sup> com alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 10 mL, respectivamente, da solução padrão (1000 mg.L<sup>-1</sup>) de cloreto de níquel. As alíquotas foram diluídas com ácido nítrico a 5% (HNO<sub>3</sub>) em balões de 100 mL.

#### 3.2.3.3 *Estudo da Dosagem e Granulometria do Biossorvente*

Para estudar o efeito da granulometria e da dosagem de biossorvente na capacidade de remoção, os experimentos foram realizados sem agitação usando-se dosagens de 0,25, 0,35, 0,45 e 0,50 g de adsorvente e tamanho de partícula nos valores de 28, 48 e 65 Mesh. A concentração inicial fixa de Ni<sup>2+</sup> foi de 25 mg.L<sup>-1</sup>, o volume da solução de 100 mL e o pH de 5,2 – medido na solução estoque (1000 mg.L<sup>-1</sup>) em temperatura ambiente (25°C). Este estudo foi feito em triplicata para cada dosagem de biomassa as quais foram analisadas, cada uma, nas três granulometrias disponíveis. A mistura ficou em contato por um tempo total de 150 minutos. Retirando-se, neste intervalo, um lote de amostras a cada 30 minutos, as quais seguiram posteriormente para análise no FAAS.

#### 3.2.3.4 *Estudo Cinético*

Preparou-se uma solução de 25 mg.L<sup>-1</sup> de Ni<sup>2+</sup> a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Adicionou-se um volume de 100 mL de solução a 0,25 g de biomassa de faixa granulométrica de 65 mesh, contidas em frascos erlenmeyers (250 mL) previamente pesados. Os experimentos foram conduzidos em agitação de 170 rpm, pH de 5,2 (natural) e temperatura ambiente (25°C). Os ensaios foram feitos em triplicata para diferentes intervalos de tempo: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. Ao final de cada tempo, a solução foi retirada e filtrada para ter sua concentração final analisada no FAAS. Os resultados obtidos foram expressos como a média dos valores e calculados de acordo com a Eqs. 19 e 20. Modelos cinéticos foram ajustados aos resultados para definir o melhor mecanismo de adsorção.

#### 3.2.3.5 *Estudo de pH*

A fim de se determinar o pH ótimo para a biossorção, foram avaliados quatro valores de pH: 4,0, 6,0, 7,0 e 8,0, descartando-se o 5,0 por ser aproximadamente o pH que já vinha sendo trabalhado até aqui nas condições ambiente.

Preparou-se uma solução de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  a partir da solução estoque  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ . Com auxílio de uma proveta, volumes de 100 mL de solução foram retirados do balão e transferidos para copos de becker de 400 mL para ajustes do pH. Tudo feito em triplicata. Para manipular as soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  foram utilizadas soluções de NaOH 0,1M e HCl 0,1M monitorando-as com auxílio de um pHmetro de bancada e um agitador magnético para homogeneizar. Após os ajustes, as soluções com os respectivos pHs foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL contendo 0,25 g de biomassa onde permaneceram em contato por 120 min sob agitação de 170 rpm e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Na sequência, filtrou-se as soluções que foram levadas para análise residual no FAAS.

#### 3.2.3.6 *Estudo do Equilíbrio de Adsorção*

Para o estudo das isotermas de adsorção foram preparadas soluções nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20 e  $25 \text{ mg/L}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ . Um volume de 100 mL de solução de cada concentração foi adicionada a 0,25 g de biomassa previamente pesada em erlenmeyers de 250 mL. Os testes foram feitos em triplicata, a  $25^\circ\text{C}$ , pH 6,0 e mantidos em agitação de 170 rpm por 120 min. Após este tempo, a mistura passou por filtração simples e o filtrado foi analisado no FAAS. O ajuste desses dados experimentais foi realizado com ajuda do software Microcal Origin 8.0, onde foram construídos gráficos na forma linearizada dos modelos, dos quais obtiveram-se os parâmetros necessários para a análise, tais como  $K_F$  e  $K_L$ , constantes importantes para o conhecimento do processo e análise das condições de otimização.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

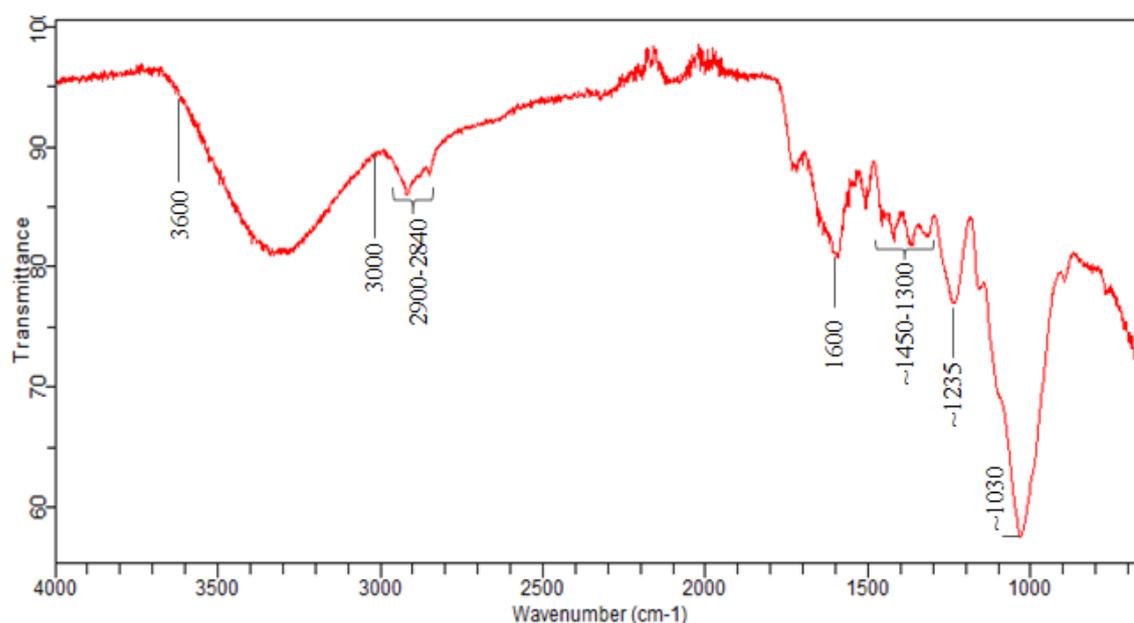
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO: GRUPOS FUNCIONAIS E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO BIOMATERIAL

#### 4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O espectro FTIR do resíduo do TCA antes da bioadsorção apresentou características semelhantes às de várias fibras naturais compostas de celulose, hemicelulose e lignina<sup>117</sup>. Os principais grupos funcionais geralmente encontrados em todas as biomassas foram alquenos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcool com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio<sup>118</sup>, conforme relatado em diversas literaturas que trabalharam com fibras naturais, tais como: [82], [117], [118], [119], [120].

O estudo FTIR foi realizado para detectar os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente a fim de elucidar sua interação com os íons metálicos<sup>121</sup>.

**Figura 5.** FTIR do talo do cacho do açá *in natura*.



Fonte: O Autor.

O espectro vibracional do TCA apresentou uma banda larga e forte entre 3600-3100 cm<sup>-1</sup>, que é característica de grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) presentes em álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. A banda entre 2900-2840 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento CH de vibrações alquílicas e alifáticas<sup>118</sup>. A absorção com máximo em 1600 cm<sup>-1</sup> é característica de vibrações de estiramento C=C de anéis aromáticos<sup>114</sup>. As regiões entre

1450 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  representam deformações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente<sup>115</sup>. As bandas de FTIR em 1235 e 1030  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas às vibrações de alongamento C-O-C, de éteres e C-O de álcoois ou grupos OH, respectivamente, fato este que reforça a ideia da presença do grupo hidroxila<sup>118, 119, 122</sup>. A tabela 3 apresenta um resumo das principais bandas e funções do bioissorvente no espectro vibracional.

Todas as fibras lignocelulósicas apresentam bandas que podem ser atribuídas a grupos hidroxila presentes nas estruturas de celulose e hemicelulose, e também a grupos fenólicos e carboxílicos presentes na lignina<sup>119</sup>. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente<sup>67</sup>. Os resultados de FTIR evidenciam que a presença desses grupos na estrutura do bioissorvente pode atuar como sítios de adsorção, que possivelmente se dão devido à estrutura catiônica dos metais.

**Tabela 3.** Principais frequências de alongamento observadas no bioissorvente TCA antes do processo de sorção.

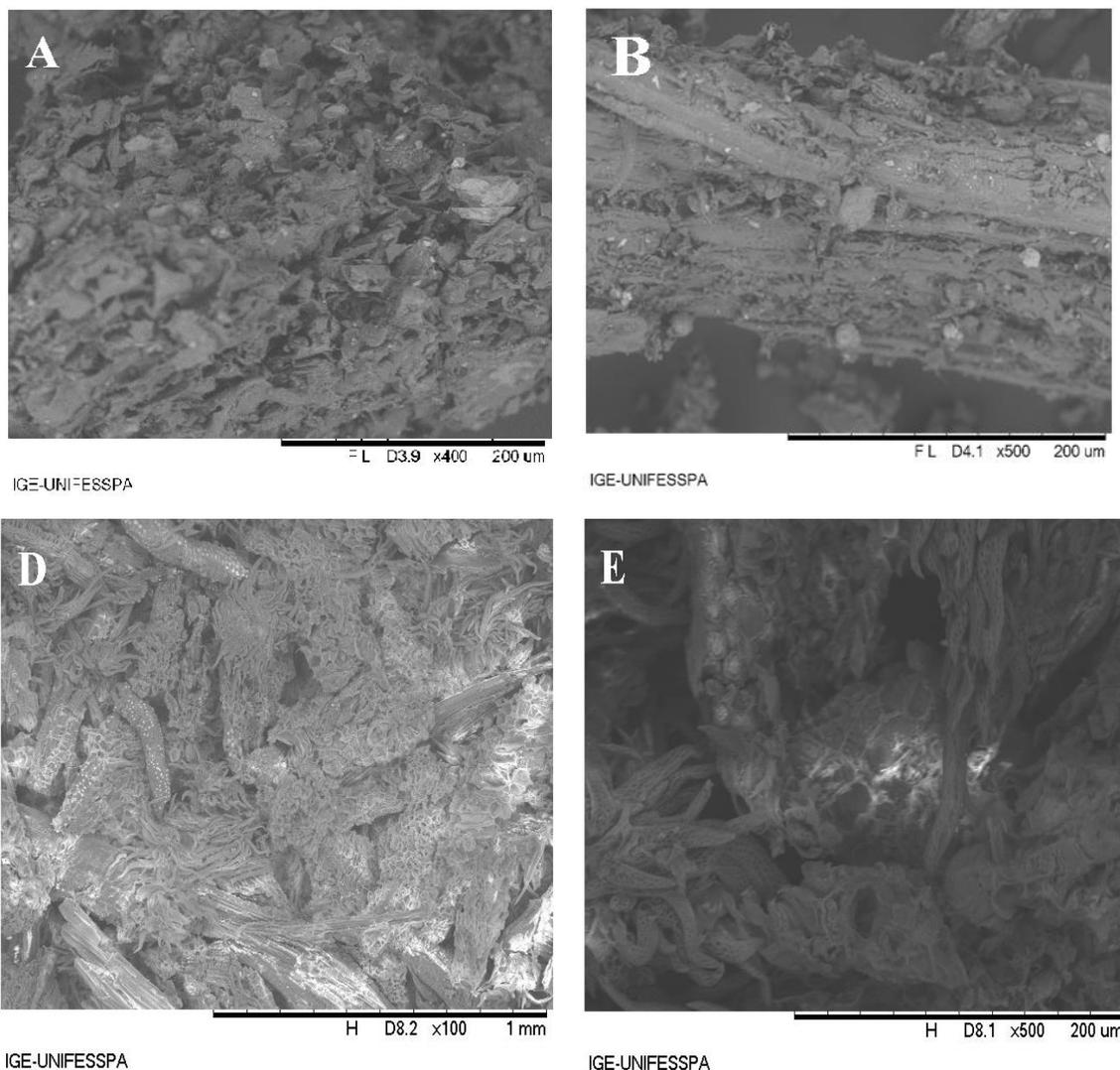
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais
3600 – 3100	OH- alongamento
2900 – 2840	CH- alongamento
1600	C=C alongamento
1450	$\text{CH}_2$ deformação
1400 – 1300	$\text{CH}_3$ deformação
1235	C-O-C alongamento
1030	C-O alongamento

Fonte: Mc Murry<sup>114</sup> e Solomons<sup>115</sup>.

#### 4.1.2 Morfologia da Superfície e Composição Química

A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens de morfologia externa, similares àquelas vistas pelo olho humano<sup>123</sup>. Isto é, podem fornecer informações como a composição, topografia, textura e características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional<sup>67</sup>. A Figura 6 apresenta as imagens de MEV da biomassa antes (A e B) e após a adsorção (D e E).

**Figura 6.** Micrografias do TCA *in natura* mostrada com um aumento de: 400x em A (com efeito de zoom da imagem original para melhor visualização); 500x em B e pós-adsorção em D, com aumento de 100x e 500x em E.



Fonte: O autor.

Na Figura 3-(a), é possível observar que a biomassa apresenta uma rugosidade aparente. As micrografias mostradas na Figura 6 confirmam a relação dessa rugosidade externa com uma elevada porosidade da biomassa que se mostra bastante heterogênea, quanto a sua geometria e tamanho dos poros (Figura 6-A). Os poros podem atuar como sítios de adsorção para ânions inorgânicos, antibióticos, pesticidas, corantes orgânicos, materiais nucleares e outros poluentes orgânicos de solução aquosa ou águas residuais<sup>124</sup>.

É importante que os adsorventes proporcionem uma grande área específica externa e interna associada à sua estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende,

portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição e da natureza da superfície do adsorvente<sup>50</sup>. Segundo a IUPAC, os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro como: microporos (< 2 nm); mesoporos (2 – 50 nm) e macroporos (> 50 nm)<sup>125</sup>.

De acordo com [97], resultados de área específica (BET) e diâmetro de poro para o TCA *in natura* apresentaram área específica de  $1,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e tamanho médio de poro no valor de 10,8 nm. Isto significa que, a área superficial é considerada baixa, pois normalmente um grande número de microporos presentes na estrutura do biomaterial evidencia grande área específica. Porém, o diâmetro médio de poro é considerado grande, mesmo quando comparado com o carvão ativado ou silicatos<sup>102, 103</sup>. Ainda de acordo com [102], [103] o mesoporo da fibra do talo do açaí pôde acomodar até 6 moléculas do corante azul de Procion. Resultado semelhante para tamanho de poro, foi observado em [126] no qual silicato de cálcio mesoporoso, 11,74 nm, pôde acomodar até 6 íons de metais pesados. Esse tamanho de poro para o talo do açaí é considerado grande se comparado com outros adsorventes relatados na literatura. Em [117] os valores calculados de diâmetro de poro para o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de mandioca e bagaço de casca de arroz foram 1,60, 3,94 e 4,35, respectivamente, mesmo após modificação com NaOH. Com base nas análises, pode-se inferir que neste biomaterial predomina uma mistura de mesoporos (poros com diâmetros variando de 2 a 50 nm). Em geral, os micro e mesoporos são mais importantes na remoção de íons metálicos<sup>124</sup>.

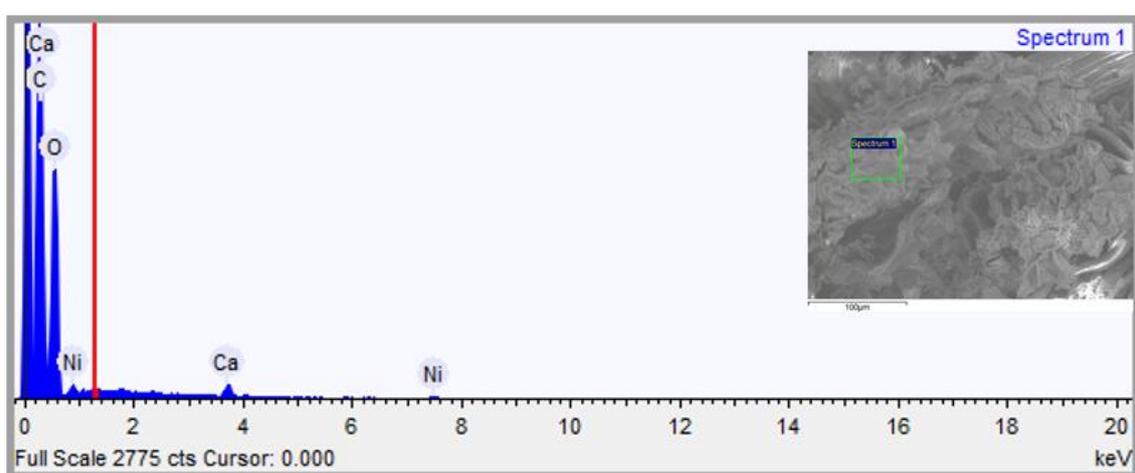
Vale ressaltar, que geralmente biossorventes lignocelulósicos, não apresentam uma área específica elevada<sup>126</sup> e valores semelhantes ao TCA são encontrados para diversas matérias-primas citadas na literatura: [16] casca da laranja:  $19,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; [117] bagaço da cana-de-açúcar, bagaço da mandioca e bagaço da casca de arroz:  $4,88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $3,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $1,64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente; [113] bagaço de cana-de-açúcar:  $2,55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; [127] bagaço de milho:  $2,94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; [128] cascas de banana:  $0,17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sementes de moringa:  $0,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e borra de café:  $0,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Porém, acredita-se que o desempenho da aplicação de adsorventes está intimamente relacionado à quantidade e aos tipos de grupos funcionais químicos existentes na estrutura<sup>124</sup>.

Na Figura 6. (D e E) observa-se uma cobertura de boa parte dos poros com diversos pontos esbranquiçados ao longo da sua superfície, o que pode evidenciar a presença do metal adsorvido. Ao fazer-se uma comparação com as imagens do material

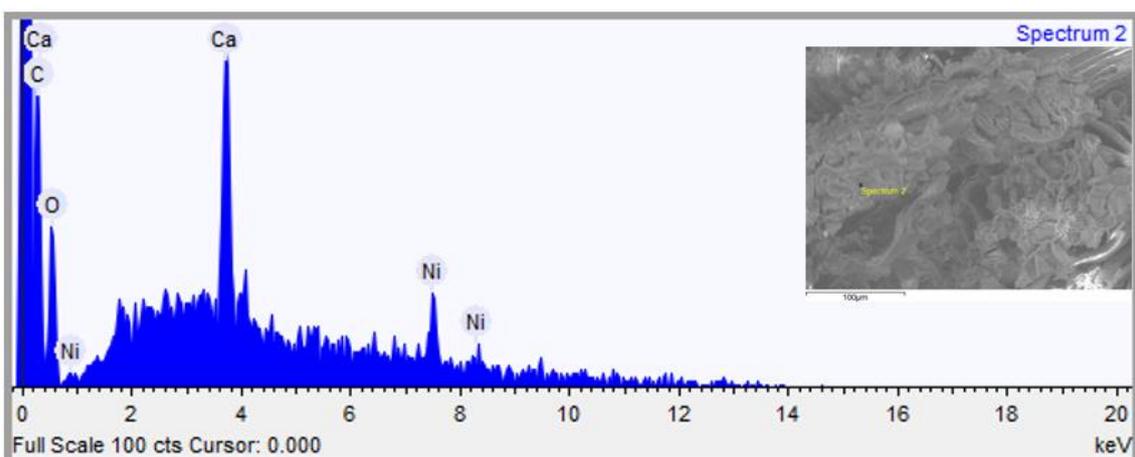
*in natura* (Figura 6. A e B), já não se identificam tais pontos. Observa-se também nas imagens D e E poros bem mais dilatados, que podem indicar a presença dos íons metálicos ocupando os sítios de adsorção.

Acoplado ao MEV, foi realizada uma análise elementar qualitativa e semi-quantitativa através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) como mostra a Figura 7. Esta análise também é dita pontual, visto que, dependendo da região analisada os valores de porcentagem de cada elemento podem mudar, conforme pode ser observado nas Tabelas 4 e 5.

**Figura 7.** Espectros de EDS (A-B) da amostra TCA pós-adsorção.



(A)



(B)

Fonte: O autor.

**Tabela 4.** Análise química semi-quantitativa da fibra do TCA pós-adsorção – referente ao espectro 1, Figura 7 (A).

Elemento	% peso	% peso $\sigma$	% massa
Carbono	45,194	0,552	52,988
Oxigênio	52,711	0,554	46,396
Cálcio	1,018	0,068	0,358
Níquel	1,077	0,172	0,258

Fonte: O autor.

**Tabela 5.** Análise química semi-quantitativa da fibra do TCA pós-adsorção – referente ao espectro 2, Figura 7 (B).

Elemento	% peso	% peso $\sigma$	% massa
Carbono	43,202	2,416	62,046
Oxigênio	24,708	2,376	26,639
Cálcio	13,814	1,065	5,945
Níquel	18,276	2,187	5,370

Fonte: O autor.

Esta análise de EDS não foi feita na biomassa *in natura*, pois pelo espectro de FTIR (Figura 5) já é possível identificar grupos funcionais que contêm carbono e oxigênio na amostra *in natura*, logo, observa-se que é característica marcante a presença desses elementos na biomassa. Segundo informações da literatura, as concentrações de carbono e oxigênio para todas as biomassas é característica de composição lignocelulósica destes tipos de materiais<sup>128</sup>, por isso a presença de picos de C e O em maiores porcentagens. Os espectros apresentam ainda picos de cálcio e níquel. O primeiro pode ser resultado das trocas com o solo, já que o Ca é um micronutriente retirado do solo sob condições naturais e é indispensável a todas as plantas superiores<sup>129</sup>. E a presença do níquel confirma a adsorção do metal pela biomassa.

A análise semi-quantitativa e pontual dos espectros (Fig. 7- A e B) resumidos nas tabelas 4 e 5, mostram que os valores elementares de C, O, Ca e Ni variaram significativamente de uma porção da amostra para outra. A porcentagem em peso de níquel no primeiro espectro é menos de 2%, já no segundo sobe para quase 19%. Isso corrobora a análise pontual mostrando o fato de que pode haver maior concentração de metal em um determinado ponto da biomassa do que em outro.

## 4.2 QUANTIFICAÇÃO DO METAL

### 4.2.1 Curva de Calibração

Antes de se analisar os resultados da adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$ , fez-se necessário construir a curva de calibração com padrão externo. A calibração determina a relação entre a resposta analítica (sinal ou absorbância) e a concentração do analito; o que permite fazer uma previsão da concentração desconhecida do analito na amostra original<sup>130</sup>. Então a concentração do analito na amostra original é calculada a partir da concentração desconhecida pela aplicação dos fatores de diluição apropriados e decorrentes das etapas de preparação da amostra<sup>131</sup>.

A relação matemática que descreve essa consideração é denominada modelo de regressão<sup>130</sup>, que pode ser representada pela Eq. 21 e o seu resultado pode ser visto conforme o gráfico da Figura 8.

$$y = ax + b \quad (21)$$

Onde,

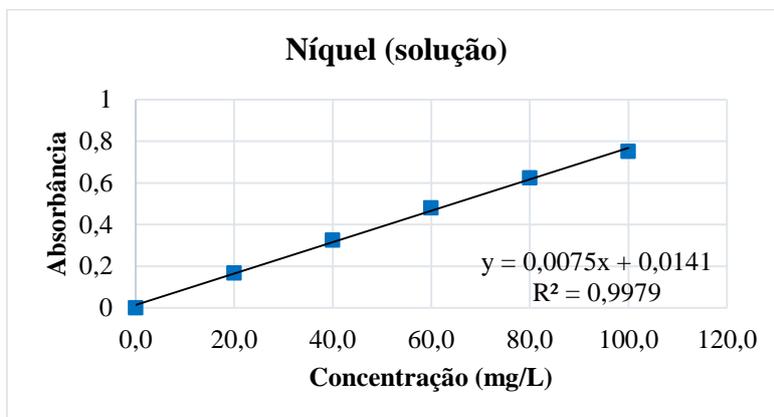
$y$ : absorbância (resposta instrumental à propriedade do analito);

$a$ : é o coeficiente angular;

$x$ : concentração das soluções-padrão ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$b$ : coeficiente linear.

**Figura 8.** Curva de calibração obtida por FAAS das soluções padrão de  $\text{Ni}^{2+}$  para análise de solução aquosa.



Fonte: O autor.

Por meio desta curva pôde-se encontrar a concentração de equilíbrio do metal remanescente na fase fluida após o processo de adsorção. Observa-se ao analisar o gráfico da Figura 8 que os pontos experimentais estão bem próximos da linha prevista pela análise, ou seja, menores são os desvios verticais de cada ponto da linha reta. Resultado corroborado pelo valor do  $R^2$  (coeficiente de correlação linear) próximo de 1.

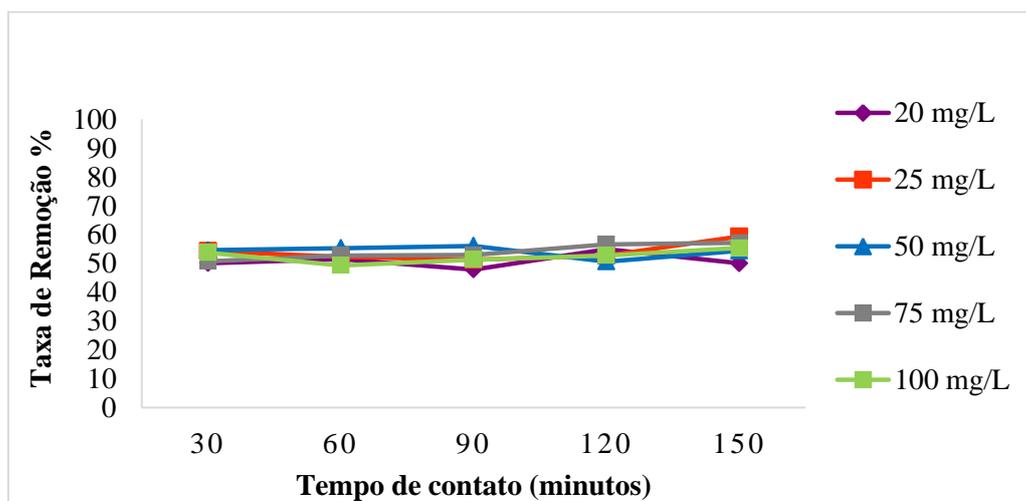
#### 4.2.2 Estudo da Concentração de Metal

A leitura do equipamento de FAAS revelou os números deste primeiro ensaio de adsorção que ocorreu em repouso por um tempo total de 150 min, conforme mostra a Tabela 6 e o gráfico da Figura 9.

**Tabela 6.** Concentrações iniciais e concentrações finais da solução metálica de  $Ni^{2+}$  após cada tempo de adsorção.

Concentração Inicial	Concentração final com o tempo de contato				
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
20 mg/L	10,02 mg/L	10,87 mg/L	10,92 mg/L	10,15 mg/L	10,75 mg/L
25 mg/L	12,87 mg/L	13,06 mg/L	13,83 mg/L	13,18 mg/L	12,33 mg/L
50 mg/L	23,95 mg/L	25,64 mg/L	28,05 mg/L	26,46 mg/L	25,66 mg/L
75 mg/L	41,24 mg/L	39,52 mg/L	37,97 mg/L	42,46 mg/L	39,56 mg/L
100 mg/L	50,07 mg/L	59,37 mg/L	54,40 mg/L	57,13 mg/L	55,34 mg/L

**Figura 9.** Porcentagem de remoção do  $Ni^{2+}$  em diferentes concentrações iniciais.



Fonte: O autor.

Estes resultados mostram que das cinco diferentes concentrações avaliadas: 20, 25, 50, 75 e 100 mg/L qualquer uma poderia ser utilizada para os próximos testes de adsorção, pois apenas em repouso utilizando o talo do cacho açaí *in natura*, obteve-se uma remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  em torno de 50%. Isto pôde ser observado já a partir dos 30 minutos de contato para todas as concentrações trabalhadas.

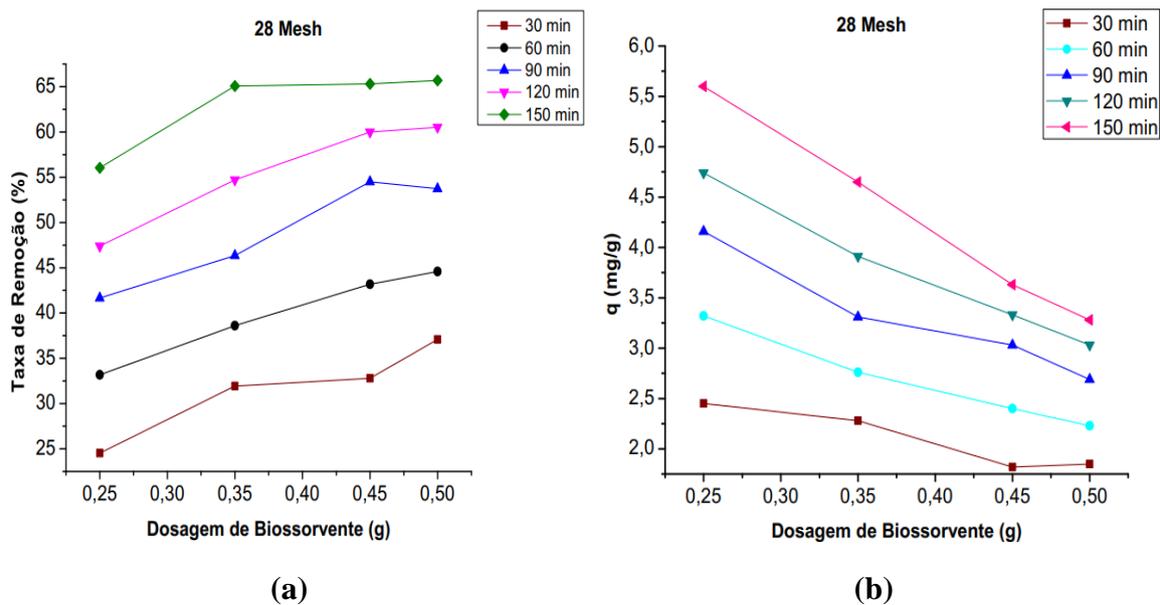
#### 4.2.3 Estudo da Dosagem e Granulometria do Biossorvente

O estudo da dosagem e granulometria do biossorvente foram feitos à 25 °C e pH natural da solução de 5,2. Paralelamente, a fim de se ganhar tempo e eficiência para os ensaios seguintes analisaram-se três tamanhos de partículas: 28, 48 e 65 mesh, pois foram as quantidades mais significativas obtidas da peneira vibratória. As dosagens foram definidas usando o valor de biomassa do primeiro ensaio de adsorção como parâmetro (item 4.2.3.1), ou seja, 0,25 g para 25 mg.L<sup>-1</sup>. A partir de 0,25g que removeu em torno de 50% no primeiro ensaio, aumentou-se proporcionalmente até 0,50 g a quantidade de biomassa no intuito de se obter valores próximos de 100% de remoção. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 7, 8 e 9 e nas Figuras 10, 11 e 12.

**Tabela 7.** Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa ( $\text{Ni}^{2+}$ ) em função da dosagem de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 10.

	Dosagem do Biossorvente	Taxa de remoção/ por tempo de contato				
		30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
28 mesh	0,25 g	24,53%	33,18%	41,65%	47,40%	56,03%
	0,35 g	31,93%	38,60%	46,34%	54,70%	65,08%
	0,45 g	32,80%	43,18%	54,50%	60,00%	65,31%
	0,50 g	37,09%	44,59%	53,73%	60,53%	65,68%

**Figura 10.** Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (28 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em solução de 25 mg. L<sup>-1</sup>, pH natural de 5,2 e temperatura de 25°C: (a) Taxa de remoção versus dosagem e (b) Capacidade de adsorção versus dosagem.

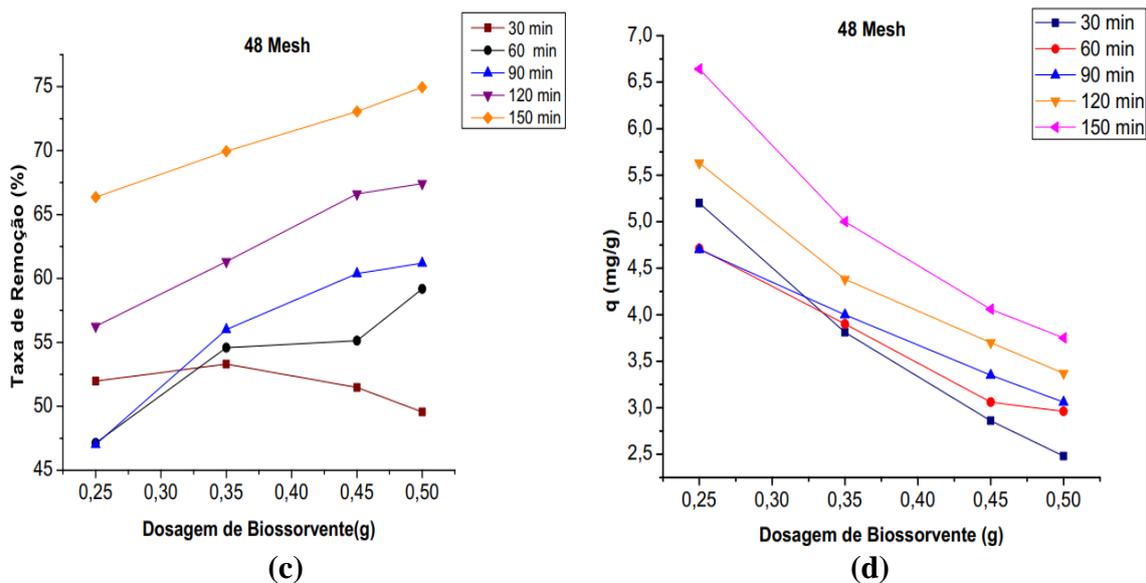


Fonte: O autor.

**Tabela 8.** Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa ( $\text{Ni}^{2+}$ ) em função da dosagem de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 11.

	Dosagem do Biossorvente	Taxa de remoção/ por tempo de contato				
		30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
48 mesh	0,25 g	51,97%	47,13%	47,02%	56,26%	66,36%
	0,35 g	53,30%	54,58%	56,01%	61,32%	69,95%
	0,45 g	51,47%	55,13%	60,38%	66,62%	73,05%
	0,50 g	49,56%	59,18%	61,20%	67,41%	74,95%

**Figura 11.** Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (48 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em solução de  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH natural de 5,2 e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ : (c) Taxa de remoção versus dosagem e (d) Capacidade de adsorção versus dosagem.

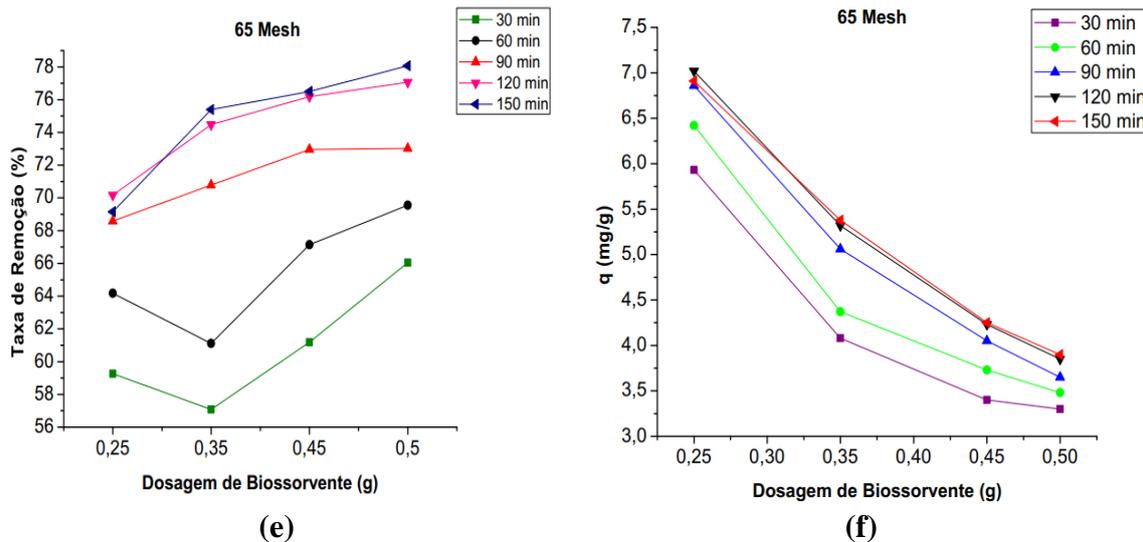


Fonte: O autor.

**Tabela 9.** Porcentagem de metal adsorvido em solução aquosa ( $\text{Ni}^{2+}$ ) em função da quantidade de biomassa para determinada faixa granulométrica – ver gráfico da Fig. 12.

	Dosagem do Biossorbente	Taxa de remoção/ por tempo de contato				
		30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
65 mesh	0,25 g	59,26%	64,18%	68,59%	70,17%	69,15%
	0,35 g	57,08%	61,11%	70,78%	74,48%	75,39%
	0,45 g	61,19%	67,14%	72,96%	76,19%	76,50%
	0,50 g	66,05%	69,55%	73,02%	77,06%	78,07%

**Figura 12.** Gráficos da influência da dosagem de biomassa e da granulometria (65 mesh) do TCA no processo de biossorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em solução de 25 mg.  $\text{L}^{-1}$ , pH natural de 5,2 e temperatura de 25°C: (e) Taxa de remoção versus dosagem e (f) Capacidade de adsorção versus dosagem.



Fonte: O autor.

De modo geral, os resultados mostraram que o aumento na quantidade de biossorvente proporcionou maiores taxas de remoção, isso em todas as faixas granulométricas usadas. Uma explicação para isso, segundo a literatura, é atribuída ao aumento dos locais de ligação disponíveis com o aumento da dosagem o que, conseqüentemente, aumenta a eficiência de remoção de metais pesados<sup>132, 133</sup>. Os melhores resultados são vistos entre 0,45 e 0,50 g a partir de 120 min de contato, onde se observa taxas de remoção acima dos 60% de adsorção. Mais especificamente, observa-se no gráfico (Fig.12-e) que 0,50 g a 65 mesh no tempo de 150 min consegue remover 78,07% de íons metálicos  $Ni^{2+}$  de solução, o que é um valor bastante significativo em se tratando de uma biomassa sem tratamentos físico-químicos. Em contrapartida, ao analisar os gráficos 10-b, 11-d e 12-f, observa-se que a capacidade de adsorção ( $q$ ), que é a quantidade de adsorbato por grama de adsorvente, diminuiu com o aumento da dosagem de biomassa, apresentando melhores resultados de  $q$  em 0,25 g de biomassa, isso em todas as faixas granulométricas. Isso pode ser devido à aglomeração do biossorvente, isto é, a sobreposição entre si e pode acarretar a não saturação dos sítios ativos do biossorvente<sup>133</sup>. Esses resultados corroboram os da literatura [14], [15], [30], [89], [110], [134], os quais encontraram a mesma relação inversa entre eficiência de remoção e capacidade de biossorção.

Em relação ao tamanho da partícula, os resultados mostraram que das três granulometrias analisadas a de menor tamanho (65 mesh) apresentou melhor resultado, como mostram os gráficos das Fig. 10, 11 e 12 tanto em termos de taxa de remoção quanto de quantidade adsorvida (ver também as tabelas 7, 8 e 9). Isso se explica pelo

fato de que, em geral, partículas menores fornecem grande área de superfície, resultando em alta capacidade de adsorção e eficiência de remoção<sup>135</sup>. Contudo, de 48 mesh para 65 mesh a diferença não foi tão significativa. O que leva a crer que as capacidades de adsorção se estabilizam com a diminuição adicional dos tamanhos das partículas. Isso sugere que o aumento da área específica não é mais o principal motivo para uma maior adsorção<sup>92</sup>.

Estudos de biossorção na literatura que analisaram o efeito do tamanho da partícula na adsorção confirmam as observações feitas no presente estudo. Nos trabalhos: [88] estudou duas ervas selvagens, *Equisetum* (EH) e *Teucrium* (TH), na biossorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Li}^{1+}$ . Eles investigaram cinco faixas granulométricas (400 à 50  $\mu\text{m}$ ) e descobriram que houve um aumento na % de remoção com a diminuição do tamanho da partícula para TH e uma diminuição para EH. [92] observou que a capacidade de adsorção da seda de milho modificada ( $\text{HNO}_3$ -MCS) aumentou gradualmente com a diminuição do tamanho das partículas até 150-180  $\mu\text{m}$ . No entanto, a diminuição adicional não surtiu efeito na capacidade adsortiva para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . [120] analisou a casca de limão modificada para biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e observou que as três granulometrias usadas, 0,35, 0,5 e 1 mm, não influenciaram na capacidade de adsorção nem na % de remoção do íon metálico. Esses resultados reforçam que as diferenças de adsorção do metal são devido às propriedades de cada adsorvente como a estrutura, os grupos funcionais e a área específica<sup>135</sup>.

Assim, a fim de se obter o máximo de remoção de íon metálico possível de soluções aquosas, a dosagem de 0,25 g e a granulometria de 65 mesh foram usadas nos estudos subsequentes.

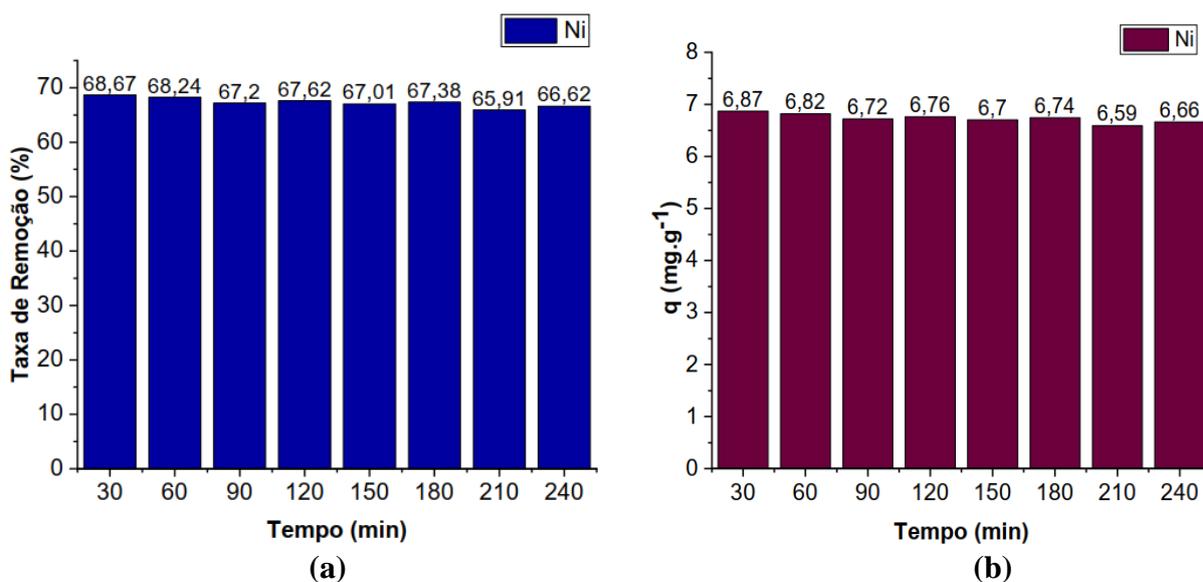
#### 4.2.4 Estudo Cinético

Os ensaios de adsorção feitos até aqui consideraram o tempo de contato concomitante a outros parâmetros analisados, porém em repouso, por considerar a taxa de remoção promissora (> 50%) já no primeiro ensaio, além de considerar menor o fator custo energético do sistema em repouso em comparação a um sistema de agitação.

A Figura 13 mostra os resultados do efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção,  $q$ , do TCA em um sistema de agitação, já que, teoricamente, a agitação pode promover uma melhor dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa<sup>80</sup>.

Nesse sentido, buscou-se analisar se haveria uma maior captação de íons  $\text{Ni}^{2+}$  (a fim de se realizar um possível ensaio específico de rotação desse sistema), determinar o tempo necessário para o processo de adsorção entrar em equilíbrio e definir os mecanismos de adsorção a partir daí.

**Figura 13.** Adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  em função do tempo de contato: (a) taxa de remoção e (b) capacidade de adsorção ( $q$ ). Em concentração de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{pH} = 5,2$ , massa de adsorvente =  $0,25 \text{ g}$ , 65 mesh e 170 rpm.



Fonte: O autor.

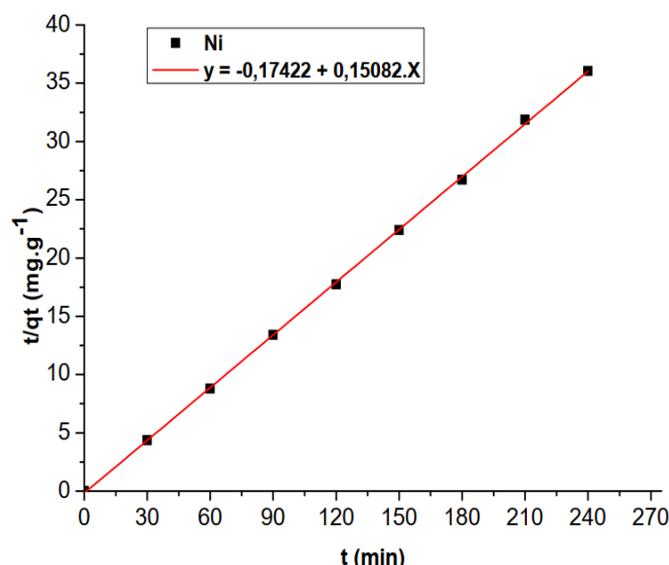
Se comparados os gráficos das Fig. 10, 11 e 12 com os resultados da Fig. 13 para o mesmo intervalo de tempo (30 min) e dosagem usada aqui (0,25 g), é possível observar que tanto a taxa de remoção (%) quanto a capacidade de adsorção ( $q$ ) são inferiores ao estudo de tempo com agitação. A diferença de vantagem para este processo é de 44,14 %, 16,70% e 9,41% em relação a 28, 48 e 65 mesh, respectivamente. Em relação aos valores de  $q$ , o estudo anterior obteve  $2,45 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $5,19 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $5,92 \text{ mg.g}^{-1}$  para 28, 48 e 65 mesh, respectivamente contra  $6,87 \text{ mg.g}^{-1}$  do estudo presente. Um aumento na % de remoção e na quantidade adsorvida,  $q$ , só foi possível no repouso com um tempo maior de contato, algo que é atingido em menor tempo em um sistema dinâmico. Isso pode ser explicado porque o aumento no tempo de contato pode promover melhores taxas de remoção e quantidades de metal adsorvido,  $q$ , pois o adsorvato tem tempo suficiente para se difundir e vencer a resistência externa do adsorvente<sup>15</sup>. Acontece que no sistema dinâmico essa transferência de massa pode

ocorrer de forma mais rápida e o equilíbrio pode ser atingido em um tempo menor. Fato que confirma a maior interação adsorvato-adsorvente.

Pode-se observar na Fig. 13 que a remoção do  $\text{Ni}^{2+}$  pelo TCA foi muito rápida no início, atingindo sua capacidade máxima de adsorção logo nos primeiros 30 min. Isso devido a maior disponibilidade de locais de superfície do adsorvente no início do processo<sup>15</sup>. A taxa de remoção e os valores de  $q$  sofrem leves decréscimos ao longo do tempo, o que pode indicar até uma possível dessorção do material devido a sua saturação, por causa da exaustão dos locais de superfície remanescentes e forças repulsivas entre as moléculas de soluto e a fase sólida<sup>2</sup>. Entretanto, nenhuma mudança significativa na taxa de remoção e capacidade de adsorção (Fig. 13) foi observada entre 30 e 180 min, o que considerando uma média desses pontos, por conta das pequenas oscilações, obtêm-se uma taxa de remoção em torno de 67,68%, o que dá um tempo médio de, aproximadamente, 120 min. Tempo este que nos ensaios anteriores já havia se mostrado satisfatório para uma boa eficiência de remoção. Portanto, o tempo de contato foi definido em 120 min e será usado nos próximos estudos.

Os dados obtidos no estudo cinético foram analisados de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores de  $q_e$  e  $K_2$  para o biossorvente foram determinados a partir da inclinação e interceptação, respectivamente, do gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ . Os resultados dessa plotagem podem ser vistos no gráfico da Fig. 14 e na Tabela 10.

**Figura 14.** Curva de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  pelo TCA. Em concentração de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{pH} = 5,2$ , massa de adsorvente =  $0,25 \text{ g}$ , 65 mesh e 170 rpm.



Fonte: O autor.

**Tabela 10.** Parâmetros cinéticos para bioadsorção do Ni<sup>2+</sup> em TCA, a 25° C.

Parâmetros	Níquel (II)
R <sup>2</sup>	0,999
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	6,63
K <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,130
Erro padrão	Interceptação: 0,12256
	Inclinação: 8,5807x10 <sup>-4</sup>

Fonte: O autor.

O melhor modelo testado foi o de pseudo-segunda ordem que apresentou ótima linearidade, elevado coeficiente de correlação, próximo de 1, e baixo valor de erro padrão, o que confirma a adequação ao modelo na interpretação da adsorção do Ni<sup>2+</sup> no TCA. O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa de limitação de taxa seja do tipo quimissorção, envolvendo forças de valência relacionadas ao compartilhamento ou troca de elétrons.

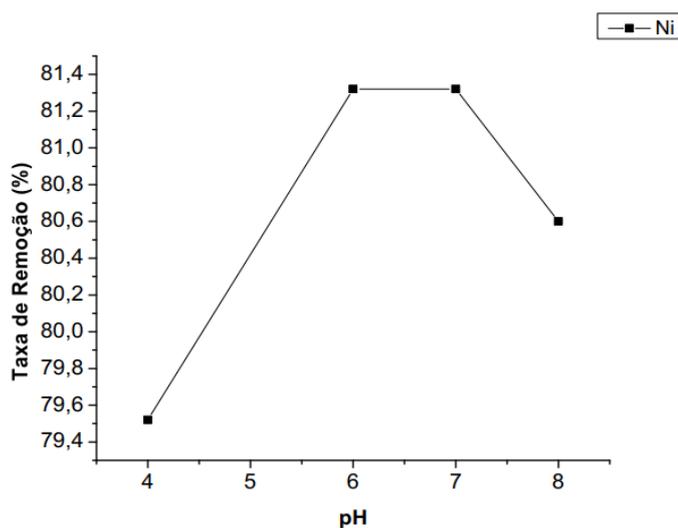
Vários trabalhos encontrados na literatura tiveram melhor ajuste cinético em pseudo-segunda ordem usando diferentes bioadsorventes para o Ni<sup>2+</sup>: [87], [93], [112] e [122]. Entretanto, vale ressaltar que a adsorção de um soluto por um sólido em solução aquosa é um fenômeno com cinética complexa<sup>112</sup>. O que significa dizer que quimissorção e fisissorção podem ocorrer simultaneamente ou a predominância de um

destes pode governar o processo geral de adsorção<sup>109</sup>, como sugere o modelo cinético aqui aplicado.

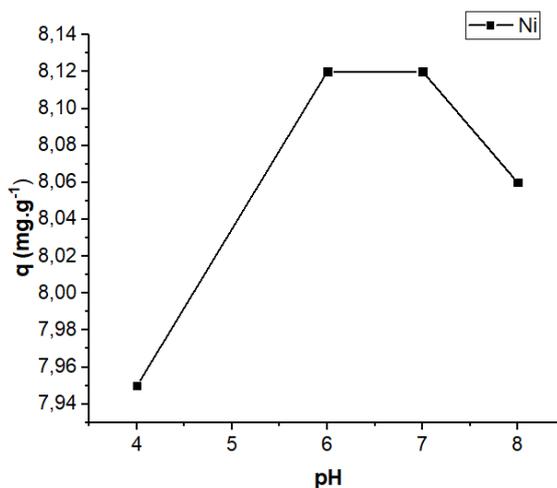
#### 4.2.5 Estudo do pH

O pH é uma das variáveis mais críticas no processo de adsorção, devido aos seus efeitos nas cargas superficiais dos adsorventes e adsorbatos e na ionização dos metais<sup>136</sup>. A influência da acidez do meio sobre a adsorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , utilizando-se como bioadsorvente o TCA *in natura*, foi investigada inicialmente variando-se o pH nas faixas 4, 6, 7, 8 e 9. Entretanto, devido à precipitação do metal, o pH 9 foi descartado. O resultado desta análise pode ser verificado na Figura 15.

**Figura 15.** Influência do pH do meio na adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução aquosa de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,25 \text{ g}$  de bioadsorvente, tempo de agitação de  $120 \text{ min}$  e rotação de  $170 \text{ rpm}$ . Em que (a): taxa de remoção e (b): capacidade de adsorção do TCA em função do pH.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

Analisando os gráficos **a** e **b** (Fig. 15) observa-se que há um aumento tanto na eficiência de remoção (%) quanto na capacidade de adsorção,  $q$ , com o aumento do pH, o que pode ser observado também com os gráficos dos estudos anteriores deste trabalho. Tem-se que do pH 4 ao 6 a adsorção aumenta passando dos 80%, estabilizando-se entre os pHs 6 e 7 com taxa de remoção de 81,32% e  $q = 8,12 \text{ mg.g}^{-1}$ . Isso pode ser explicado pelo fato de que o aumento do pH faz com que a carga superficial do biossorbente se torne progressivamente negativa. A mudança nas cargas produz a desprotonação de grupos funcionais que são então mais fáceis de acessar por íons metálicos<sup>120</sup>. Logo em seguida, a partir do pH 8, esses valores decrescem o que pode indicar precipitação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  com formação de hidróxidos ( $\text{NiOH}_2$ ). Portanto, valores muito altos de pH devem ser evitados nos estudos de sorção.

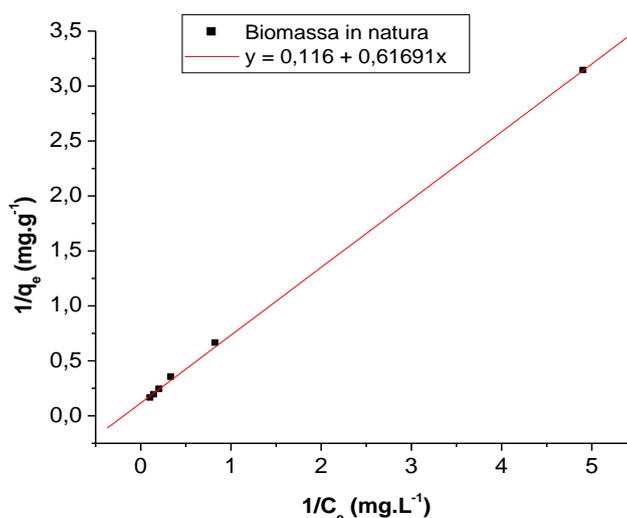
Em condições extremamente ácidas, os locais de ligação dos grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) no biossorbente são menos ionizados e permanecem constantes. Assim, o grupo carboxílico carregado negativamente atua como espécies carregadas positivamente devido à protonação e não pode atrair íons metálicos carregados positivamente<sup>137</sup>, ou seja, sob condições fortemente ácidas (pH 2), a adsorção é suprimida<sup>112</sup>, enquanto que, na faixa de pH entre 4 e 8, os locais de ligação são desprotonados e a ligação com o metal é maximizada<sup>137</sup>. Embasado nisso, este estudo de biossorção não foi conduzido em pH inferior a 4,0 e, com base no gráfico, o melhor pH ficou entre o 6,0 ou 7,0. Qualquer um dos dois valores de pH produzirá a mesma eficiência.

Estudos de pH semelhantes na literatura corroboram os resultados deste trabalho: [92] usou seda de milho modificada na biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e obteve adsorção máxima em pHs 6 e 7. [109] utilizou casca de côco para remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e obteve eficiência máxima em cerca de 80% em pH 6. [112] obteve melhor capacidade de adsorção ( $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) entre os pHs entre 6 e 7 utilizando carvão ativado a base de casca de noz. [120] usou casca de limão modificada e obteve  $78 \pm 0,2\%$  de eficiência na adsorção do Ni (II) em pH 6. [138] observou que em pH 3 houve competição entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e conseqüentemente a redução na biossorção de Ni (II). Em contrapartida, o endocarpo da macaúba, apresentou melhor eficiência de remoção e capacidade de adsorção em pH 6,5.

#### 4.2.6 Equilíbrio de adsorção

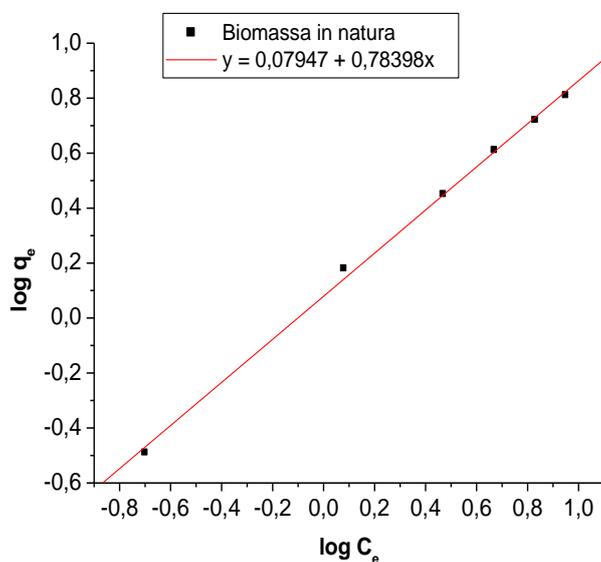
As isotermas de adsorção descrevem a distribuição de equilíbrio dos íons de metais pesados entre o líquido e a fase sólida (adsorvente) em temperatura e pH constantes<sup>133, 139</sup>. As isotermas experimentais foram obtidas variando-se a concentração inicial dos íons de metais pesados<sup>106</sup>. Os dados obtidos foram ajustados pelas formas linearizadas de três modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich<sup>140</sup> e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os resultados são apresentados nas Fig. 16, 17 e 18 e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 11.

**Figura 16.** Isoterma de Langmuir para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à  $25^\circ\text{C}$ , pH = 6, T = 120 min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm.



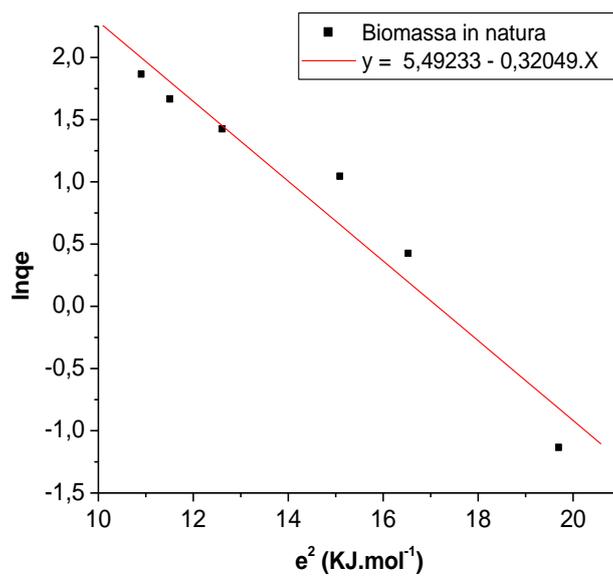
Fonte: O autor.

**Figura 17.** Isoterma de Freundlich para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à 25°C, pH = 6, T = 120 min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm.



Fonte: O autor.

**Figura 18.** Isoterma de Dubinin-Radushkevich para a adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA à 25°C, pH = 6, T = 120 min, massa de adsorvente = 0,25 g, 65 mesh e 170 rpm.



Fonte: O autor.

**Tabela 11.** Parâmetros calculados por modelos lineares de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

TCA			
Isoterma	Parâmetros	Temperatura	Cátion
		25 °C	Ni <sup>2+</sup>
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,9998	
	q <sub>máx</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	8,62	
	K <sub>L</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	5,31	
	R <sub>L</sub>	0,1584 – 0,0075	
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,9990	
	K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	0,83	
	n	1,27	
	1/n	0,78	
D – R	R <sup>2</sup>	0,9724	
	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	0,00411	
	β (mol <sup>2</sup> .KJ <sup>-2</sup> )	0,32049	
	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )	1,24	

Fonte: O autor.

A isoterma de Langmuir apresentou coeficiente de correlação linear ( $R^2 = 0,9998$ ) ligeiramente mais elevado do que Freundlich e próximo de 1. Os valores das constantes  $K_L$  e  $R_L$ , cujos resultados são  $5,31 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,1584 - 0,0075$ , respectivamente, confirmam o ajuste ao modelo. O valor  $R_L$  indica o tipo de isoterma: ( $R_L = 0$ ): irreversível, ( $0 < R_L < 1$ ): favorável, ( $R_L = 1$ ): linear, ( $R_L > 1$ ): desfavorável<sup>135</sup>. Neste estudo,  $R_L$  está entre 0 e 1 (Tabela 11) na faixa das concentrações trabalhadas ( $1 - 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ).  $R_L$  é menor que 1, confirmando que a adsorção de íons em TCA é favorecida com a aplicabilidade bem sucedida da isoterma de Langmuir. Foi observado na revisão que a maioria dos dados de adsorção de Ni<sup>2+</sup> são melhor descritos pela isoterma de Langmuir<sup>135</sup> (conforme visto na Tabela 13). O valor da capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) obtido neste estudo, foi de  $8,62 \text{ mg.g}^{-1}$  e corresponde à cobertura completa da monocamada no TCA.

Freundlich é usado para modelar os processos de adsorção em multicamadas de superfícies heterogêneas, que assume que os sítios ativos não são energeticamente equivalentes<sup>139</sup>. Os parâmetros mostrados na Tabela 11 indicam um ajuste favorável também à Freundlich em relação aos dados experimentais, com  $R^2$  igual a 0,9990 e os valores de  $n$  e  $1/n$  estão dentro do intervalo de aceitabilidade ao modelo. A constante  $n$  (adimensional) está relacionada à eficácia da adsorção e relaciona a afinidade do

adsorvente para o adsorvato<sup>139, 141</sup>. Os valores de  $n > 1$  indicam que a condição de bioadsorção da isoterma de Freundlich é favorável. Se  $n < 1$ , a bioadsorção é muito insignificante e se o valor for  $n = 1$  a bioadsorção é linear<sup>133</sup>. Valores de  $n$  no intervalo de 2 – 10 indicam boa capacidade de bioadsorção, 1 – 2 capacidade de bioadsorção moderada e menos que 1 indica capacidade de bioadsorção pobre<sup>141</sup>. Segundo alguns autores,  $n$  também representa a natureza do processo de adsorção. Se  $n = 1$ ,  $< 1$  e  $> 1$ , o processo de adsorção é denominado linear, quimissorção e fisissorção, respectivamente<sup>110, 142</sup>. Com base nos resultados,  $n = 1,27$ , sendo, portanto, seu valor maior que 1 o que classifica o processo como favorável, de capacidade moderada e tido como fisissorção (o que corrobora com os resultados de energia média de adsorção da isoterma de D-R). O parâmetro  $1/n$  representa um fator de heterogeneidade da superfície do adsorvente e quanto menor seu valor, maior é a heterogeneidade<sup>140</sup>. No caso da adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  pelo TCA o valor de  $1/n = 0,78$ , mostrando que a superfície desse bioadsorvente possui um nível moderado a baixo de heterogeneidade.

Em relação à  $K_F$ , a constante de Freundlich que prevê a quantidade de metais pesados por grama de adsorvente no equilíbrio<sup>139</sup>, seu valor é igual a  $0,83 \text{ mg.g}^{-1}$  e indica pequena capacidade de adsorção para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA, segundo a classificação dada na Tabela 12.

**Tabela 12.** Valores de  $K_F$  relativos à capacidade de adsorção.

Valor de $K_F$	Adsorção
0 – 24	Pequena
25 – 49	Média
50 – 149	Grande
150 >	Elevada

Fonte: Falone e Vieira<sup>143</sup>.

O desempenho do TCA na remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  foi comparado com outros bioadsorventes brutos relatados na literatura. Conforme mostrado na Tabela 8, o TCA apresentou melhor desempenho do que a maioria dos materiais lignocelulósicos *in natura* e pode ser considerado competitivo em relação a estes bioadsorventes sob condições operacionais semelhantes.

**Tabela 13.** Comparação das capacidades máximas de adsorção do TCA com diferentes bioadsorventes de baixo custo para remoção do  $\text{Ni}^{2+}$ .

Adsorventes ( <i>in natura</i> )	Isoterma	Q <sub>máx</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Condições de operação		Ref.
				pH	T, °C	
Casca de coco	Sips	3,50	1,000	5,0	30	[118]
Talos de brócolis	Sips	16,0	0,960	5,0	30	[118]
Talos de couve-flor	Sips	9,90	0,990	5,0	30	[118]
Casca de coco	Langmuir	2,13	0,991	5,0	20 ± 1	[141]
Casca de banana	Langmuir	11,8	0,959	5,0	20 ± 1	[141]
Aguapé	Langmuir	7,42	0,890	5,0	20 ± 1	[141]
Borra de café	R-P*	2,28	0,950	5,0	20 ± 1	[141]
Casca de eucalipto	R-P*	3,15	0,995	5,0	20 ± 1	[141]
Piaçava	Freundlich	1,49	0,856	5,0	20 ± 1	[141]
Cana-de-açúcar	Langmuir	2,23	0,990	5,0	25	[144]
Resíduo de girassol	Langmuir	27,0	0,997	8,0	N. I.**	[145]
Resíduo de batata	Langmuir	16,7	0,988	7,0	N. I.**	[145]
Canola	Langmuir	20,8	0,997	8,0	N. I.**	[145]
Casca de noz	Langmuir	29,4	0,968	6,0	N. I.**	[145]
Casca de longan	Langmuir	3,96	0,995	6,0	25	[146]
Talo do cacho do açazeiro	Langmuir	8,62	0,999	6,0	25	P. E***.

\* Isoterma de Redliche – Peterson / \*\* Não Informado / \*\*\* Presente Estudo.

Fonte: O autor.

As diferenças nas capacidades de adsorção dos biossorventes podem ser atribuídas à composição química dos precursores de resíduos vegetais, especialmente lignina, celulose e hemicelulose<sup>118</sup>. Além disso, a fim de melhorar as propriedades de adsorção de alguns materiais, sua modificação é realizada de diferentes maneiras<sup>140</sup>. Uma das principais vantagens do TCA é que o resíduo foi submetido diretamente a experimentos de adsorção em batelada sem passar por nenhum tratamento físico-químico. Além disso, o TCA tendo desempenho abaixo de alguns adsorventes naturais, o baixo custo e a natureza ambientalmente correta tornam o TCA um biossorvente promissor para o tratamento de águas residuais.

A figura 18 representa a isoterma de D-R em relação à adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$ . O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para esta isoterma apresentou valor acima de 0,90 (Tabela 11) e, portanto, favorável, porém, ficou abaixo dos coeficientes das isotermas anteriores. As constantes isotérmicas  $q_m$  (capacidade máxima de adsorção) e  $\beta$  (constante relacionada à energia de adsorção) foram determinadas a partir da interceptação e da inclinação da linha de regressão e apresentaram valores de  $0,00411 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $0,32049 \text{ mol}^2.\text{KJ}^{-2}$ , respectivamente. Em relação à  $q_m$  o resultado não foi muito significativo se comparado a  $q_{máx}$  de Langmuir, mas pode-se inferir que este resultado corrobora com o resultado de  $K_F$ , constante de Freundlich, pois essas isotermas que são geralmente atribuídas à heterogeneidade da superfície<sup>147</sup>, não apresentaram boa capacidade de adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em TCA. Quanto ao parâmetro  $E$ , que mede a energia livre média de adsorção, o valor de  $\beta$  foi usado para estimar o valor dessa energia e o tipo de adsorção<sup>30</sup> de acordo com a Eq. 9 dada na seção 2.4.3.

Se a energia média de biossorção for  $< 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , a reação é uma adsorção física. No caso do valor médio da energia de biossorção ser  $> 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , significa quimissorção e se a energia média de biossorção estiver entre 8 e  $16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , o mecanismo de troca iônica serão predominantes<sup>25, 133</sup>. Neste estudo a magnitude de  $E$  ficou abaixo de  $8 \text{ KJ.mol}^{-1}$  (Tabela 11) na temperatura estudada, indicando a ocorrência de interações físicas.

Outros trabalhos relataram o uso da isoterma de Dubinin-Radushkevich para explicar a biossorção do  $\text{Ni}^{2+}$ . De acordo com [109-148], o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) mostrou-se desfavorável ficando abaixo de 0,90; já [30] relatou valor de  $R^2 = 0,96$ , tido como favorável e próximo do valor obtido neste estudo. Com relação à energia livre média de adsorção ( $E$ ), essas literaturas citadas, relataram adsorção física no processo com valores entre  $0,223$  e  $3,16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , o que condiz com os resultados de  $E$  para biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  neste estudo.

## 5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que o talo do cacho do açáí (TCA) pode ser usado como bioissorvente para remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  de soluções aquosas. O resíduo mostrou-se eficaz e vantajoso mesmo sem modificações químicas, o que reforça sua proposta ambiental e econômica. A taxa de remoção significativa pode estar relacionada à sua estrutura porosa e aos diferentes grupos funcionais presentes na estrutura do biomaterial, como hidroxilas de álcoois e/ou fenóis além de grupos éteres. O TCA apresentou potencial para adsorção em baixas e altas concentrações, onde de 20-100  $\text{mg.L}^{-1}$  a taxa de remoção ficou entre 50-60%, o que permitiu escolher trabalhar com qualquer uma das faixas de concentrações analisadas, no entanto, 25  $\text{mg.L}^{-1}$  foi selecionada para testar a eficiência do TCA nos ensaios subsequentes levando em consideração alguns trabalhos da literatura [14], [21], [89], [91], [93], [96], em que utilizaram essa faixa de concentração ou próximo dela e obtiveram bons resultados em baixas concentrações. Outros fatores também influenciaram na eficiência e na capacidade de adsorção, como dosagem, tamanho da partícula e pH. Concluiu-se que dosagens e tamanho de partícula menores e pH levemente mais básico, garantem melhores resultados na adsorção pois, facilitam o acesso do adsorvato aos sítios do bioissorvente, aumentam a superfície de contato do biomaterial e desprotonam grupos funcionais na superfície do bioissorvente facilitando a ligação do íons metálicos. Os resultados mostraram que em 0,25 g, 65 mesh e pH entre 6 e 7, a máxima remoção foi de 81,32% e capacidade de 8,12  $\text{mg.g}^{-1}$ . A captação do  $\text{Ni}^{2+}$  segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que se baseia na suposição de que a quimissorção é a etapa limitadora da taxa. Os parâmetros dos modelos de isoterma demonstram que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada, seguindo a isoterma de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 8,62  $\text{mg.g}^{-1}$  a 25° C. Por todos esses resultados experimentais, o baixo custo e a disponibilidade local é que o TCA pode ser visto como um bioissorvente promissor para a remoção do  $\text{Ni}^{2+}$  de efluentes industriais.

### 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS COM TCA

- Estudar a bioissorção do Ni (II) utilizando efluentes industriais;
- Utilizar a biomassa quimicamente tratada e compará-la com a *in natura*;

- Estudar a bioadsorção do Ni (II) em sistemas multicomponentes a fim de se observar o comportamento desse íon frente a outros cátions metálicos e se isso afeta a bioadsorção;
- Obtenção das curvas das isotermas em diferentes temperaturas;
- Fazer uma avaliação da termodinâmica;
- Obtenção das curvas cinéticas em tempos inferiores a 30 min;
- Estudar o processo de dessorção do Ni (II) pelo TCA *in natura* e quimicamente modificado;
- Fazer um FTIR pós-adsorção para comparar a atuação dos grupos funcionais com o cátion Ni<sup>2+</sup>;
- Caracterização do adsorvente por BET.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Soliman, N. K.; Moustafa, A. F. **Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review.** *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, 2020.
2. Gupta, Shweta; Sharma, S. K.; Kumar, Arinjay. **Biosorption of Ni (II) ions from aqueous solution using modified *Aloe barbadensis* Miller leaf powder.** *Water Science and Engineering*, Vol. 12, p. 27-36, 2019.
3. Saxena, Abhishek; Bhardwaj, Manish; Allen, Tanu; Kumar, Satish; Sahney, Rachana. **Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural-industrial wastes as biosorbents.** *Water Science*, Vol. 31, p. 189-197, 2017.
4. Zuluaga, C. Londono; Jameel, Hasan; Gonzalez, Ronalds W.; Lucia, Lucia. **Crustacean shell-based biosorption water remediation platforms: Status and perspectives.** *Journal of Environmental Management*, vol. 231, p. 757-762, 2019.
5. Adeniyi, A. George; Ighalo, Joshua O. **Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.7, 103100, 2019.
6. Kumar, Ameet; Balouch, Aamna; Pathan, A. Ahmed; Abdullah; Jagirani, M. Saqaf; Mahar, Ali Muhammad; Zubair, Muneeba; Laghari, Benazir. **Remediation of Nickel ion from wastewater by applying various techniques: a review.** *Sciendo*, Vol. 3, Issue 1, 2019.
7. Barquilha, Carlos E. R.; Cossich, Eneida S.; Tavares, Célio R.G.; Silva, Edson A. da. **Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, 100904, 2019.
8. Mashhadzadeh, A. Hamed; Fathalian, M.; Ahangari, M. Ghorbnzadeh; Shahavi, M.H. **DFT Study of Ni, Cu, Cd and Ag heavy metal atom adsorption onto the surface of zinc oxide nanotube and zinc-oxide graphene like structure.** *Materials Chemistry and Physics*, 2018.
9. Aji, M. Prasetya; Wiguna, P. Ajeng; Karunawan, Jotti; Wati, A. Lidia; and Sulhadi. **Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Using Carbon Nanodots from Frying Oil.** *Procedia Engineering*, vol. 170, p. 36 – 40, 2017.

10. Pichinelli, Beatriz Cestaro. **Estudo da Adsorção de Níquel (II) e Zinco (II) em Soluções Aquosas por Lama Vermelha Natural e Ativada: Influência do pH, Isotermas, Cinética e Termodinâmica.** UNESP. 2015.
11. Richards, Samia; Dawson, Julian; Stutter, Marc. **The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants.** *Journal of Environmental Management*, vol. 231, p. 275-281, 2019.
12. Mahindrakar, Komal V.; Rathod, Virendra K.; **Utilization of banana peels for removal of strontium (II) from water.** *Environmental Technology & Innovation*, vol. 11, pág. 371-383, 2018.
13. Boniolo, M. Rodrigues; Yabuki, L. N. M.; Mortari, D. A.; Menegário, A. A.; Garcia, M. Loureiro. **Biomassas brasileiras aplicadas à remoção de urânio de drenagem ácida de minas por processo de biossorção.** *Holos Environmant*, 2017.
14. Chandana, L.; Krushnamurty, Killi; Suryakala, Duvvuri; Subrahmanyam, Ch. **Low-cost adsorbent derived from the coconut shell for the removal of hexavalent chromium from aqueous médium.** *Materials Today: Proceedings*, 2019.
15. Shamsollahi, Zahra; Partovinia, Ali. **Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review.** *Journal of Environmental Management*, vol. 246, p. 314-323, 2019.
16. Tran, Hai Nguyen; You, Sheng-Jie; Chao, Huan-Ping. **Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, Issue 3, p. 2671-2682, 2016.
17. Gupta, V. K.; Nayak, Arunima; **Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 180, p. 81–90, 2012.
18. Gama, B. M. Villar da; Nascimento, G. E. do; Sales, D. C. Silva; Rodríguez-Díaz, J. Manuel; Barbosa, C. M. Bezerra de Menezes; Duarte, M. M. M. Bezerra. **Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 201, p. 219-228, 2018.
19. Núñez-Gómez, Dámaris; Rodrigues, Caroline; Lapolli, F. R.; Lobo-Recio, M. A. **Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and continuous-flow studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, Issue 1, 2019.

20. Bharali, Ranjan Kr.; Bhattacharyya, Krishna G.; **Biosorption of fluoride on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015.
21. Nascimento, Jéssica M. do; Oliveira, Jorge D. de; Rizzo, Andrea C.L.; Leite, Selma G.F. **Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*.** *Biotechnology Reports*, Vol. 20, 2018.
22. Teng, Zedong; Shao, Wen; Zhang, Keyao; Huo, Yaoqiang; Zhu, Jing; Li, Min. **Pb biosorption by *Leclercia adecarboxylata*: Protective and immobilized mechanisms of extracellular polymeric substances.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, 2019.
23. Yin, Kun; Wang, Qiaoning; Lv, Min; Lingxin Chen. **Microorganism remediation strategies towards heavy metals.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 360, p. 1553–1563, 2019.
24. Vardhan, Kilaru Harsha; Ponnusamy, S. Kumar; Panda, Rames C. **A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives.** *Journal of Molecular Liquids*, vol. 290, 2019.
25. Rangabhashiyam, S.; Balasubramaniam, P. **Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae.** *Bioresource Technology Reports*, vol. 5, p. 261-279, 2019.
26. Joseph, Lesley; Jun, Byung-Moon; Flora, Joseph R. V.; Park, C. Min; Yoon, Yeomin. **Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review.** *Chemosphere*, vol. 229, p. 142-159, 2019.
27. Chen, Hanchi; Qu, Xiaolin; Liu, Ni; Wang, Shuangfei; Chen, Xiaolong; Liu, Shijie. **Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignina.** *Chemical Engineering/ Research and Design*, vol. 139, pag. 248-258, 2018.
28. González-Acevedo, Z. I.; García-Zarate, M. A.; Núñez-Zarco, E. A.; Anda-Martín, B. I. **Heavy metal sources and anthropogenic enrichment in the environment around the Cerro Prieto Geothermal Field, Mexico.** *Geothermics*, vol. 72, p. 170-181, 2018.
29. Saadati, Mehdi; Soleimani, Mohsen; Sadeghsaba, Mohammad; Hemami, M. Reza. **Bioaccumulation of heavy metals (Hg, Cd and Ni) by sentinel crab (*Macrophthalmus depressus*) from sediments of Mousa Bay, Persian Gulf.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019.

30. Villen-Guzman, M.; Gutierrez-Pinilla, D.; Gomez-Lahez, C.; Vereda-Alonzo, C.; Rodriguez-Maroto, J. M.; Arhoum, B. **Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel.** *Environmental Research*, Vol. 179, 2019.
31. CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.
32. Ball, Chris; Burt, George; De Vries, Frans; MacEachern, Erik. **How environmental protection agencies can promote eco-innovation: The prospect of voluntary reciprocal legitimacy.** *Technological Forecasting & Social Change*, vol. 129, p. 242-253, 2018.
33. Teixeira, A. J. D. **Qualidade de Águas Superficiais e Sedimentares de Corrente na Bacia Hidrográfica do Itacaíunas, Sudeste do Pará.** Mestrado Profissional – ITVC, 2018.
34. Pereira, W. V. da Silveira; Teixeira, R. A.; Souza, Edna S. de; Moraes, A. L. F. de; Campos, W. E. Q.; Amarante, C. B. do; Martins, G. C.; Fernandes, A. R. **Chemical fractionation and bioaccessibility of potentially toxic elements in área of artisanal gold mining in the Amazon.** *Journal of Environmental Management*, Vol. 267, 2020.
35. Fernandes, A. R.; Souza, E. Santos de; Braz, A. M. de Souza; Birani, S. M.; Alleoni, L. R. F. **Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brasil.** *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 190, 2018.
36. Companhia Vale do Rio Doce (CVRD). **Livro\_Nossa história**; Mundo Novo, cap. 9, pág. 291-295, 2012.
37. Porto, Marcelo Firpo; Pacheco, Tania; Leroy, Jean-Pierre. **Injustiça Ambiental e Saúde no Brasil: O mapa de Conflitos.** Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2013.
38. Atkins, Peter; Jones, Loretta e Laverman, Leroy. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente/** tradução Ricardo Bicca de Alencastro. – 7ª. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2018.
39. Eksteen, J. J.; Oraby, E. A.; Nguyen, V. **Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system.** *Minerals Engineering*, volume 145, Janeiro 2020.

40. ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Serviços: pesquisa de normas técnicas. NBR 9.800/1987 - Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.
41. Delgadillo-Velasco, L.; Hernández-Montoya, V.; Montes-Morán, M. A.; Gómez, R. Tavar; Cervantes, F. J. **Recovery of different types of hydroxyapatite by precipitation of phosphates of wastewater from anodizing industry**. *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, 2020.
42. Fathy, Mahmoud; Zayed, Mohamed A.; Moustafa, Y. M. **Synthesis and applications of CaCO<sub>3</sub>/HPC core-shell composite subject to heavy metals adsorption processes**. *Heliyon*, vol 5, 2019.
43. Mohammed, Kemal; Sahu, Omprakash; Sahu, Omprakash. **Recovery of chromium from tannery industry waste water by membrane separation technology: Health and engineering aspects**. *Scientific African*, vol. 4, 2019.
44. Abdullah, N.; Yusof, N.; Lau, W. J.; Jaafar, J.; Ismail, A. F. **Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane Technologies**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 76, p. 17-38, 2019.
45. Galvão, D. F. & Gomes, F. R dos S. Revisão. **Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios**, 2016.
46. Mierzwa, José Carlos. PHA 5053 – **Processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes**. Aula 1, 2018.
47. Lafi, Ridha; Gzara, Lassaad; Lajimi, Ramzi; Hafiane, Amor. **Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process**. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 132, p. 105-113, 2018.
48. Al-Amshawee, Sajjad; Yunus, M. Y. B. Mohd; Azoddein, A. Aziz M.; Hassell, D. Geraint; Dakhil, I. H.; Hasan, H. A. **Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review**. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 380, 2020.
49. Hargreaves, A. J.; Vale, Peter; Whelan, J.; Alibardi, L.; Constantino, C.; Dotro, G.; Cartmell, Elise; Campo, Pablo. **Impacts of coagulation flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater**. *Water Research*, Vol. 128, p. 120-128, 2018.
50. Carolin, C. Femina; Kumar, P. Senthil; Saravanam, A.; Joshiba, G. Janet; Naushad, Mu. **Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic**

- Environment: A Review.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, Issue 3, p. 2782-2799, 2017.
51. Huang, A. kuo; Veit, M. T.; Juchen, P. T.; Gonçalves, G. da Cunha; Palácio, S. M.; Cardoso, C. de Oliveira. **Sequential process of coagulation/ flocculation/ sedimentation-adsorption-microfiltration for laundry effluent treatment.** vol. 7, 103226, 2019.
52. Justina, M. D.; Muniz, B. R. Bagnolim; Bröring, M. Mattge; Costa, V. J.; Skoronski, E. **Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 25, p. 173–181, 2018.
53. Sivagami, K.; Sakthivel, K.P.; Nambi, Indumathi M. **Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p. 3656-3663, 2018.
54. Leiva, B. García; Teixeira, L. A. Cesar; Torem, M. Leonardo. **Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, fenton and simulated solar photo-fenton processes.** *JMR&T*, vol. 8, Issue 6, p. 5698-5706, 2019.
55. Barros, V. Gomes de; Rodrigues, C. S. D.; Suarez, W. A. Botello; Duda, R. Maria; Oliveira, R. A. de; Silva, E. S. da; Faria, J. L.; Boaventura, Rui A. R.; Madeira, L. M. **Treatment of biodigested coffee processing wastewater using Fenton's oxidation and coagulation/flocculation.** *Environmental Pollution*, vol. 259, 2020.
56. Boczkaj, Grzegorz; Fernandes, André. **Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 320, p. 608-633, 2017.
57. Garcia-Segura, Sergi; Ocon, Joey D.; Chong, M. Nan. **Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents – A review.** *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 113, p. 48-67, 2018.
58. Adjeroud, Nawel; Elabbas, Saliha; Merzouk, Belkacem; Hammoui, Y.; Felkai, Haddache, L.; Remini, H.; Leclerc, Jean-Pierre; Madani, K. **Effect of *Opuntia ficus indica* mucilage on copper removal from water by electrocoagulation-electroflotation technique.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 811, p. 26-36, 2018.
59. Kim, T.; Kim, Tae-Kyoung; Zoh, Kyung-Duk. **Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation**

- using Fe and Al electrodes.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, 101109, 2018.
60. Brahmi, K.; Bouguerra, W.; Harbi, S.; Elaloui, E.; Loungou, M.; Hamrouni, B. **Treatment of heavy metals -polluted industrial wastewater by ballasted electroflocculation the new water treatment process.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344, p. 968-980, 2018.
61. Pazdzior, K.; Bilinska, L.; Ledakowicz, S. **A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 376, 120597, 2019.
62. Wu, M.; Liang, J.; Tang, Jie; Li, G.; Shan, S.; Guo, Z.; Deng, Le. **Decontamination of multiple heavy metals-containing effluents through microbial biotechnology.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 337 p. 189–197, 2017.
63. Verma, Samakshi; Kuila, Arindam. **Bioremediation of heavy metals by microbial process.** *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 14, 100369, 2019.
64. Tang, J.; He, Junguo; Xin, Xiaodong; He, Huizhi; Liu, T. **Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 2579-2592, 2018.
65. Al-Ghouti, Mohammed A.; Al-Kaabi, Maryam A.; Ashfaq, Mohammad Y.; Da'na, Dana Adel. **Produced water characteristics, treatment and reuse: A review.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 28, 2019.
66. Burakov, Alexander E.; Galunin, E. V.; Burakova, I. V.; Kucherova, A. F.; Agarwal, S.; Tkachew, A. G.; Gupta, Vinod K. **Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 148, 2018.
67. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** / Ronaldo Ferreira do Nascimento ... [et al.]. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.: il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação).
68. Royer, B.; **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como Biossorvente.** Dissertação de Mestrado\_UFRGS, 2008.
69. Calvete, Tatiana. **Casca de Pinhão – in Natura e Carvão Ativo – Adsorventes para Remoção de Corantes em Efluentes Aquosos.** Tese de Doutorado; I. Q.; 2011.

70. Castellan, Gilbert William. **Fundamentos de Físico-Química**, Rio de Janeiro, p. 462-463, 2003.
71. Barros, D. C.; Carvalho, G.; Ribeiro, M. A. **Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão**. Artigo de Revisão/ Revista *Biotecnologia & Ciência* v.6, n.1, p.01-15, UFTO, 2017.
72. Vaghetti, Júlio C. P.; **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com íons Metálicos**. Tese (doutorado), UFRGS; 2009.
73. Fathollahi, Alireza; Khasteganan, N.; Coupe, Stephen J.; Newman, Alan P. **A meta-analysis of metal biosorption by suspended bacteria from three phyla**. *Chemosphere*, Vol. 268, 2021.
74. Borba, Carlos Eduardo. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**/ Campinas, SP: [s.n], 2006.
75. Scheider, Ivo André Homrich. **Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos**. Tese de doutorado\_UFRGS, 1995.
76. Calfa, Bruno Abreu. **Biorreagentes - Aplicações na Remoção de Metais Pesados Contidos em Efluentes Líquidos por Biossorção/Bioflotação**. Departamento de Química – PUC. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(3): 537-542, jul. set. 2007.
77. Da Silva, J. L. B. C.; Pequeno, O. T. B. L.; Rocha, L. K. S.; Araújo, E. C. O.; Maciel, T. A. R.; Barros, A. J. M. **Biossorção De Metais Pesados: Uma Revisão**. *Revista Saúde & Ciência On line*, pág. 137-149, 2014.
78. Vilar, Vítor Jorge Pais. **Remoção de Íons em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Ágar**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia do Porto, Portugal, 2006.
79. Pereira, Jessyca E. Saraiva. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. Dissertação de Mestrado\_UFRN, 2017.
80. Silva, Roberta P. da. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. [tese], UFRN, 2010.
81. Singh, Simranjeet; Kumar, Vijay; Datta, Shivika; Dhanjal, D. S; Sharma, Kankan; Samuel, J.; Singh, Joginder. **Current advancement and future prospecto of biosorbents for bioremediation**. *Science of The Total Environment*, vol. 709, 2020.
82. Šoštarić, T. D; Petrović, M. S.; Pastor, Ferenc T.; Lončarević, Davor R.; Petrović, J. T.; Milojković, J. V.; Stojanović, M. D. **Study of heavy metals biosorption on**

- native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment.** *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 259, 2018.
83. Basu, Mousumi; Guha, Arun K.; Ray, Lalitagauri. **Adsorption of Lead on Cucumber Peel.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 151, 2017.
84. Taksitta, K.; Sujarit, P.; Rattanawimanwong, N.; Donpuksa, S.; Songsrirote, K; **Development of tannin-immobilized cellulose fiber extracted from coconut husk and the application as a biosorbent to remove heavy metal ions.** *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 14, 2020.
85. Bano, Amna; Hussai, Javaid; Akbar, Ali; Mehmood, K.; Anwar, M.; Hasni, M. S.; Ullah, S.; Sajid, S.; Ali, Imran. **Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi.** *Chemosphere*, vol. 199, 2018.
86. Fathollahi, Alireza; Coupe, S. J.; El-Sheikh, A. H.; Nnadi, E. O. **Cu (II) biosorption by living biofilms: Isothermal, chemical, physical and biological evaluation.** *Journal of Environmental Management*, vol. 282, 2021.
87. V.R., Moreira.; Y.A.R., Lebron; Lange, L. C.; L.V.S., Santos. **Simultaneous biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) onto a brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: Mono and multi-component isotherms, kinetics and thermodynamics.** *Journal of Environmental Management*, vol. 251, 2019.
88. Al-Senani, Ghadah M.; Al-Fawzan, Foziah F. **Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs.** *Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 44, 2018.
89. Zhang, Jia-wei; Bi, Feng-zhi; Wang, Qiao-jia; Wang, Wen-lin; Liu, Bo; Lutts, Stanley; Wei, W.; Zhao, Yan-ping; Wang, Guo-xiang; Han, Rui-ming. **Characteristics and influencing factors of cadmium biosorption by the stem powder of the invasive plant species *Solidago canadenses*.** *Ecological Engineering*, vol. 121, 2017.
90. Kaur, M.; Kumari, S.; Sharma, P.; **Removal of Pb (II) from aqueous solution using nanoadsorbent of *Oryza sativa* husk: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic studies.** *Biotechnology Reports*, vol. 25, 2019.
91. Wang, J.-Y.; Cui, H.; Cui, C.-W.; Xing, D.-F. **Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw.** *Ecological Engineering*, vol. 95, 2016.
92. Yu, Hongmei; Pang, Jing; Ai, Tian; Liu, Lei. **Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics and**

- thermodynamic studies.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 62, 2016.
93. Kumar, P. S.; Ramalingam, S.; Kirupha, S. D.; Murugesan, A.; Vidhyadevi, T.; Sivanesan, S. **Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, 2011.
94. Tavana, M.; Pahlavanzadeh, H.; Zarei, M. J. **The novel usage of dead biomass of green algae of *Schizomeris leibleinii* for biosorption of copper(II) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, 2020.
95. Jin, Z.; Deng, S.; Wen, Y.; Jin, Y.; Pan, L.; Zhang, Y.; Zhang, D. **Application of *Simplicillium chinense* for Cd and Pb biosorption and enhancing heavy metal phytoremediation of soils.** *Science of The Total Environment*, vol. 697, 2019.
96. Do Nascimento, W. J.; Landers, R.; Silva, M. Gurgel Carlos da; Vieira, M. G. A. **Equilibrium and desorption studies of the competitive binary biosorption of silver(I) and copper(II) ions on brown algae waste.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, 2021.
97. Strudwick, J. & SOBEL, G.L. **Uses of *Euterpe oleracea* Mart. in the amazona estuary, Brazil.** *Advances in Economic Botany*. New York, vol. 6, p. 225-253, 1988.
98. Araujo, E. E.; Silva, R. E. & Araujo, R.E. **Avaliação da qualidade de sementes de açaí armazenadas em diferentes embalagens e ambientes.** *Revista Brasileira de Sementes*, Brasília, v.16, n.1, p.76-79, 1994.
99. Bovi, M. L.A & Castro, A. Assaí. In: Clay, J.W. & Clement, C.R. (eds.). **Selected species and strategies to enhance income generation from amazonian forests.** **Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations**, p.58-67, 1993.
100. Pereira, E. A.; Queiroz, A. J. M.; Figueirêdo, R. M. F. **Propriedades reológicas da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.): efeito da concentração.** *Eng. Agríc. Jaboticabal*, v.23, n.3, p. 606-612, 2003.
101. Reis, A.; Kageyama, P. Y.; Reis, M. S.; Reis, A. **Dispersão de sementes de *Euterpe edulis* Martius (Ed.). *Euterpe edulis* Martius – (palmitero): biologia, conservação e manejo.** Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 2000.

102. Alencar, W. S. **Avaliação Experimental e Simulação Computacional da Adsorção de Corantes em Ligno-Celulose**. Tese de doutorado. Belém, p. 24, Outubro. 2012.
103. Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Pinto, I. S.; Amavisca, C. V.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, R. B.; Alencar, W. S. **Application of Aqai Stalks As Biosorbents for the Removal of the Dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution**. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, issue 5, p. 1857-1868, 2011.
104. Al-Ghouti, A. Mohammad, Da'ana, A. Dana. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, 2020.
105. Wang, J.; Guo, X. **Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method**. *Chemosphere*, vol. 258, 2020.
106. Hu, Qili; Zhang, Zhenya. **Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/ solution interface: A theoretical analysis**. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 277, 2019.
107. Zhou, Xueyong. **Correction to the calculation of Polanyi potential from Dubinin-Rudushkevich equation**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 384, 2020.
108. Manirethan, V.; Raval, K.; Rajan, R.; Thaira, H.; Balakrishnan, R. Mohan. **Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri***. *Journal of Environmental Management*, vol. 214, 2018.
109. Malik, R.; Dahiya, S.; Lata, Suman. **An Experimental and Quantum Chemical Study of Removal of Utmost Quantified Heavy Metals in Wastewater Using Coconut Husk: A Novel Approach to Mechanism**. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 98, 2017.
110. Ngabura, M.; Hussain, S. A.; Ghani, Wan A. W. A.; Jami, M. S.; Tan, Y. Ping. **Utilization of Renewable Durian Peels for Biosorption of Zinc from Wastewater**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, issue 2, 2018.
111. Zanin, E.; Scapiello, J.; Oliveira, M. de; Rambo, C. L.; Francescon, F.; Freitas, L.; Mello, J. M. M de; Fiori, M. A.; Oliveira, J. Vladimir; Magro, J. Dal.

- Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbente.** *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 105, 2017.
112. Georgieva, V. G.; Gonsalvesh, L.; Tavlieva, M. P. **Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells.** *Journal of Molecular Liquids*, vol. 309, 2020.
113. Thanarasu, A.; Periyasamy, K.; Periyaraman, P. M.; Devaraj, T.; Velayuthan, K.; Subramanian, S. **Comparative studies on adsorption of dye and heavy metal ions from effluents using eco-friendly adsorbent.** *Materials Today: Proceedings*, vol. 36, part. 4, 2021.
114. McMurry, John. **Química Orgânica/** John McMurry; tradução técnica Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin. – São Paulo: Cengage Learning, 2009.
115. Solomons, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. **Química Orgânica**, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC, 2009.
116. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]/** Berenice A. Dedavid, Carmem I. Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
117. Ponce, J.; Andrade, J. G. da Silva; Santos, L. N. dos; Bulla, M. K.; Barros, B. C. B.; Favaro, S. L.; Hioka, N.; Caetano, W.; Batistela, V. R. **Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes.** *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 2, 2021.
118. Landin-Sandoval, V. J.; Mendonza-Castillo, D. I.; Bonilla-Petriciolet, A.; Aguayo-Villarreal, I. A.; Reynel-Avila, H. E.; Gonzalez-Ponce, H. A. **Valorization of agri-food industry wastes to prepare adsorbents for heavy metal removal from water.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, 2020.
119. Santos, P. F.; Neris, J. Brizi; Luzardo, F. H. Martínez; Velasco, F. G.; Tokumoto, M. S.; Cruz, R. Serpa da. **Chemical modification of four lignocellulosic materials to improve the Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions adsorption in aqueous solutions.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, 2019.
120. Herrera-Barros, A.; Bitar-Castro, N.; Villabona-Ortiz, A.; Tejada-Tovar, C.; González-Delgado, A. D. **Nickel adsorption from aqueous solution using lemon**

- peel biomass chemically modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 17, 2020.
121. Verma, A.; Kumar, Shashi; Kumar, Surenda. **Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, 2016.
122. Barquilha, C. E. R.; Cossich, E. S.; Tavares, C. R. G.; Silva, E. A. **Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products.** *Bioresource Technology Reports*, vol. 5, 2019.
123. Holler, F. James. **Princípios de análise instrumental/** F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch; [et. Al]. – 6. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2009.
124. Sajjadi, B.; Shrestha, R. M.; Chen, Wei-Yin; Mattern, Daniell L.; Hammer, N.; Raman, V.; Dorris, A. **Double-layer magnetized/functionalized biochar composite: Role of microporous structure for heavy metal removals.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 39, 2021.
125. IUPAC **Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity** (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*; v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.
126. Liu, Lihua; Liu, Siyan; Peng, H.; Yang, Z.; Zhao, Lu; Tang, A. **Surface charge of mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions.** *Solid State Sciences*, vol. 99, 2020.
127. Iheanacho, O. C.; Nwabanne, J. T.; Obi, C. Chiedozi; Onu, C. Elijah. **Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling.** *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 36, 2021.
128. Boniolo, M. Rodrigues; Yabuki, L. N. M.; Mortari, D. A.; Menegário, A. A.; Garcia, M. Loureiro. **Biomassas brasileiras aplicadas à remoção de urânio de drenagem ácida de minas por processo de biossorção.** *Holos Environment*, 2017.
129. Neto, B. Egídio – pós doutor. UFRPE, Engenharia Agrícola e Ambiental – EAA **Bioquímica Vegetal. Nutrição Mineral das Plantas**, 2010.
130. Jurowski, K.; Buszewski, B.; Piekoszewski, W. **The analytical calibration in (bio)imaging/mapping of the metallic elements in biological samples – Definitions, nomenclature and strategies: State of the art.** *Talanta*, vol. 131, 2015.

131. Moreira, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. PUC-RS, 2010.
132. Adenuga, A. Abiodun; Amos, O. D.; Oyekunle, J. A. O.; Umukoro, E. Helen. **Adsorption performance and mechanism of a low-cost biosorbent from spent seedcake of *Calophyllum inophyllum* in simultaneous cleanup of potentially toxic metals from industrial wastewater**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, 2019.
133. Beni, A. A.; Esmaceli, Akbar. **Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review**. *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, 2020.
134. Petrella, A.; Spasiano, D.; Acquafredda, P.; Vietro, N. de; Ranieri, E.; Cosma, P.; Rizzi, V.; Petruzzelli, V.; Petruzzelli, Domenico. **Heavy metals retention (Pb(II), Cd(II), Ni(II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations**. *Process Safety and Environment Protection*, vol. 114, 2018.
135. Abbas, Moussa. **Modeling of adsorption isotherms of heavy metals onto Apricot stone activated carbon: Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters**. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 33, 2020.
136. Takdastan, Afshin; Samarbaf, S.; Tahmasebi, Y.; Alavi, N.; Babaei, A. Akbar. **Alkali modified oak waste residues as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of cadmium from water: Isotherm, kinetic, thermodynamic and artificial neural network modeling**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 78, 2019.
137. Jones, Basseyy O.; John, Odiyo O.; Luke, C.; Ochieng, A.; Basseyy, Bridget J. **Application of mucilage from *Dicerocaryum eriocarpum* plant as biosorption medium in the removal of selected heavy metal ions**. *Journal of Environmental Management*, vol. 177, 2016.
138. Altino, H. O. N.; Costa, Bruno E. S.; Cunha, R. N. da. **Biosorption optimization of Ni(II) ions on Macauba (*Acrocomia aculeata*) oil extraction residue using fixed bed column**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, issue 5, 2017.
139. Xiao, Gang; W., Yaoqiang; Xu, Shengnan; Li, Peifeng; Y., Chen; Jin, Yu; Sun, Qiufeng; Su, Haijia. **Superior adsorption performance of graphitic carbon**

- nitride nanosheets for both cationic and anionic heavy metals from wastewater.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, 2018.
140. Meseldzija, S.; Petrovic, J.; Onjia, A.; Volkov-Husovic, T.; Nestic, A.; Vukelic, Nikola. **Utilization of agro-industrial waste for removal of copper ions from aqueous solutions and mining-wastewater.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 75, 2019.
141. Correia, I. K. da Silva; Santos, P. F.; Santana, C. S.; Neris, J. B.; Lizardo, F. H. M.; Velasco, Fermin G. **Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attalea funifera*) and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions in water.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, issue 2, 2018.
142. Saravanam, A.; Karishma, S.; Jeevanantham, S.; Jeyasri, S.; Kiruthika, A. R.; Kumar, Senthil P.; Yaashikaa, P. R. **Optimization and modeling of reactive yellow adsorption by surfasse modified *Delonix regia* seed: Study of nonlinear isotherm and kinetic parameters.** *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, 2020.
143. Falone, Sandra Zago; Vieira, Eny Maria. **Adsorção / dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo.** *Química Nova*, vol. 27, nº 6, 849 – 854; 2004.
144. Alomá, I.; Martín-Lara, M. A.; Rodriguez, I. L.; Blázquez, G.; Calero, M. **Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012.
145. Feizi, Morteza; Jalali, Mohsen. **Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015.
146. Guo, Xingmei; Tang, Siham; Song, Yan; Nan, Junmin. **Adsorptive removal of  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from wastewater using a green logan hull adsorbent.** *Adsorption and Science & Technology*, vol. 36, 2018.
147. Cerofolini, G. **A unified theory for Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin behaviors.** *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 86, 1982.
148. Rodriguez, M. H.; Yperman, J.; Carleer, R.; Maggen, J.; Daddi, D.; Gryglewicz, G.; Bruggen, B. Van der; Hernández, J. F.; Calvis, A. O. **Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, 2018.